

Sauerstoffinduzierte Defektzustände in Thiophen-basierten organischen Feldeffekttransistoren

Oxygen-related defect states in thiophene-based organic field-effect transistors

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Diplom Ingenieur (Dipl.-Ing.) Lorenz A. Kehr

geboren am 3. Juni 1985 in Erlenbach am Main

Januar 2013 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Sauerstoffinduzierte Defektzustände in Thiophen-basierten organischen Feldeffekttransistoren
Oxygen-related defect states in thiophene-based organic field-effect transistors

Genehmigte Dissertation von Lorenz A. Kehrer aus Erlenbach am Main

1. Gutachten: Prof. Dr. Heinz von Seggern
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann

Tag der Einreichung: 19.12.2012

Tag der Prüfung: 24.01.2013

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-32740

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/3274>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

„Dem Ingeniör ist nichts zu schwör.
Wenn man ihm ein Rätsel schönkt,
dann sitzt der Ingeniör und dönkt.“
Frei nach Dipl.-Ing. *Daniel Düsentrieb*, amerikanischer Erfinder.

$$Knowledge = Power \quad (a)$$

$$Power = \frac{Work}{Time} \quad (b)$$

$$Time = Money \quad (c)$$

$$Knowledge = \frac{Work}{Money} \quad (c \text{ in } b, b \text{ in } a)$$

$$Money = \frac{Work}{Knowledge} \quad (\text{Umformen})$$

$$\lim_{Knowledge \rightarrow 0} Money = \infty \quad (\odot)$$

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungskommission vorgelegen.

Darmstadt, den 27. Januar 2013

(Lorenz A. Kehrer)



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Physikalische Grundlagen	9
2.1	Organische Halbleiter	9
2.2	Organische Feldeffekttransistoren	22
2.3	Literaturüberblick und Motivation der Arbeit	29
3	Experimentelle Grundlagen	32
3.1	Verwendete Materialien	32
3.2	Herstellung und Geometrie der Bauteile	35
3.3	Experimentelle Methoden	39
I	Stabilität der verwendeten Materialien und Bauteile	42
4	Eigenschaften der verwendeten Materialien	43
4.1	Thermische Stabilität der organischen Materialien	43
4.2	Optische Eigenschaften der verwendeten Materialien	44
5	Elektrische Charakterisierung der organischen Bauteile	47
5.1	Impedanzspektroskopie an den organischen Dioden	47
5.2	Ausgangs- und Transferkennlinien der organischen Feldeffekttransistoren	52
5.3	Temperaturabhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit	57
6	Zusammenfassung Teil I	60
II	Erzeugung und Besetzung der Defektzustände	62
7	Gezieltes Füllen der Fallen im Bauteilbetrieb	63
7.1	Elektrischer Betrieb und Änderungen der Bauteileigenschaften	63
7.2	Änderungen in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge	68
8	Sauerstoffinduzierte Defektzustände als Ursache für die Bauteilinstabilitäten	72
8.1	Auswirkungen unterschiedlicher Atmosphären	72

8.2 Eindiffusion von Sauerstoff in die Bauteile	75
9 Zusammenfassung Teil II	79
III Entleeren und Eliminieren der Defektzustände	82
10 Diffusion des Sauerstoffs aus dem Bauteil heraus	83
11 Elektronische Entleerung der besetzten Zustände	85
11.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie zur Entleerung der Zustände	87
11.2 Modell zur Beschreibung der ablaufenden Prozesse	92
12 Zusammenfassung Teil III	102
IV Zusammenfassung der Dissertation	104
Literaturverzeichnis	115
A Anhang	128
A.1 Zusätzliche Informationen	128
A.2 Lebenslauf	137
A.3 Publikationen	138
A.4 Betreute Arbeiten	139
Danksagung	140

1 Einleitung

Die Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit von Polymeren durch die Nobelpreisträger Heeger, MacDiarmid und Shirakawa im Jahre 1977 [1–3] war die Geburtsstunde der neuen Materialklasse der elektrisch leitfähigen Kunststoffe [4]. Seit ihrer Entdeckung sind organische Materialien Gegenstand aktueller Forschung in den Bereichen der organischen Photovoltaik (OPV), der organischen Leuchtdioden (OLED) und der organischen Feldeffekttransistoren (OFET). In einigen Bereichen haben auf organischer Elektronik basierende Produkte bereits Marktreife erreicht, wie zum Beispiel in aktuellen Smartphones mit AMOLED (kurz für: Active Matrix Organic Light Emitting Diode) Displays. Hierbei werden organische Leuchtdioden (OLED) mit einer Aktivmatrix angesteuert, wobei die Aktivmatrix aus einer Vielzahl von Transistoren besteht. Der erste bipolare Transistor wurde im Jahre 1948 von Bardeen und Brattain [5] entwickelt und von Shockley als unipolarer Transistor weiterentwickelt [6]. Bereits 1956 erhielten Bardeen, Shockley und Brattain den Nobelpreis für ihre Beteiligung an der Erfindung des Transistors. Die dominante Präsenz von Computern macht deutlich, dass Transistoren als elektrische Schaltelemente aus der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken sind. Sie sind elementarer Bestandteil der Nachrichtentechnik, der Leistungselektronik, von Computersystemen und von integrierten Schaltungen.

Über 30 Jahre später gelang es Tsumura *et al.*, die ersten auf Poly(N-Methylpyrrol) basierenden OFETs bzw. Polythiophen zu entwickeln [7–9]. Auch wenn organische Feldeffekttransistoren ihren anorganischen Pendanten in ihrer elektrischen Leistungsfähigkeit noch deutlich unterlegen sind, so eröffnen OFETs ein weitreichendes Feld neuer Anwendungsmöglichkeiten. Wird zum Beispiel ein organischer Feldeffekttransistor auf ein flexibles Kunststoffsubstrat wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyimid (PI) aufgebracht, dann lässt sich ein vollständig flexibles Bauteil realisieren. Dies konnte bereits für Pentacene-basierte Transistoren [10, 11] sowie auch für auf Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) basierenden Transistoren gezeigt werden [12]. Gelinck *et al.* demonstrierten bereits die Herstellung flexibler Aktivmatrix-Displays auf Basis von Pentacene, das aus der Lösung prozessiert wurde [13]. Durch die Verwendung von leuchtenden organischen Transistoren wäre es sogar denkbar, in Zukunft die Lichtquelle direkt in das Schaltelement zu integrieren und ein flexibles AMOLED Display zu entwickeln [14].

Besonders die Möglichkeit der Prozessierung auf ein flexibles Substrat direkt aus der Lösung weckt großes Interesse der Industrie. Durch einen kontinuierlichen *Roll-to-Roll*-Prozess lässt sich schnell ein großer Durchsatz an fertigen Bauteilen erzeugen. Mittels Tiefdruck-Verfahren konnten gedruckte Filme auf PET- oder biaxial-orientierten Polypropylen-Substraten (BOPP) mit einem Durchsatz von bis zu 500 m/min aufgebracht werden [15]. Neben einfachen Schichtsystemen konnten in der Vergangenheit bereits gedruckte OFETs, basierend auf P3HT, dispergierten

Silberpartikeln und Poly-3,4-Ethylendioxy-Thiophen:Polysulfonsäure (PEDOT:PSS) [16] und auf P3HT und Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) basierende Solarzellen über einen *Roll-to-Roll*-Prozess auf einem PET-Substrat hergestellt werden [17–19]. Der hohe Durchsatz in einem *Roll-to-Roll*-Druckprozess ist der Schlüssel zur großflächigen Herstellung von kostengünstigen Bauteilen [20]. Sogenannte *Wegwerf-Elektronik*, mit einem Verkaufspreis von weniger als einem Cent, wäre die ideale Anwendung für Radio-Frequenz Identifikations (RFID) Chips in der alltäglichen Nutzung. Diese RFID-Tags könnten beispielsweise hauchdünn in die Verpackung aller Produkte in einem Kaufhaus integriert und an der Kasse automatisch ohne Barcodescanner ausgelesen werden. Gerade im Bereich der RFID-Tags wird versucht, OFETs mit P3HT als Halbleitermaterial zur Marktreife zu bringen. Es konnte bereits gezeigt werden, dass P3HT-basierte Ringoszillatoren auf Polymerfolie mit Frequenzen bis zu 100 kHz realisierbar sind [21]. P3HT-basierte OFETs in Top-Gate Geometrie zeigen über Monate hinweg stabile Bauteileigenschaften und auch bei Temperaturen von 85 °C und Luftfeuchtigkeiten von 85 % treten nur geringfügige Änderungen in den Bauteilkennwerten auf [22]. Eine Lebensdauer der Bauteile im Bereich von Monaten wäre ausreichend für eine sinnvolle Integration von RFID-Chips in die Verpackung von Lebensmitteln.

Allerdings ändern sich die Charakteristika der Bauteile auf P3HT-Basis unter terrestrischer Sonnenstrahlung (Atmosphärische Masse (AM) = 1,5) bereits nach wenigen Stunden deutlich [23], was auf eine irreversible Schädigung der Struktur durch ultraviolette Strahlung bzw. das Vorhandensein von Ozon zurückzuführen ist [23–26]. Bereits 1993 beobachteten Abdou *et al.* eine Reduktion der Absorbanz von P3HT unter optischer Bestrahlung nach der Auslagerung an Sauerstoff und erklärten dies durch optisch induziertes Photobleaching unter der Einwirkung von Sauerstoff [27]. In diesem Zusammenhang konnten sowohl irreversible Schädigungen der Struktur mittels Infrarotspektroskopie [28] als auch reversible Änderungen der Leitfähigkeit von P3HT aufgrund der Bildung von Charge-Transfer-Complexen (CTC) in Kombination mit Sauerstoff nachgewiesen werden [29, 30].

An diese Ergebnisse knüpft die vorliegende Dissertation an mit dem Ziel, die Einflüsse von Sauerstoff, Wasser und optischer Bestrahlung auf P3HT-basierte OFETs in Top-Gate Geometrie zu untersuchen und die Stabilitäten bzw. Bauteileigenschaften im Betrieb in Abhängigkeit von äußeren Einflüssen zu charakterisieren. Hierfür ist die Dissertation in drei Teile unterteilt. In Teil I erfolgt eine Analyse der optischen, thermischen und elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Organiken und der daraus resultierenden Bauteile. Hier sollen die Bedingungen identifiziert werden, unter denen die Materialien und Bauteile stabiles Verhalten zeigen. In Teil II erfolgt eine Analyse von auftretenden Instabilitäten in den Bauteilen und den damit verbundenen Anforderungen an die äußeren Bedingungen. Hier wird sowohl gezeigt, dass Sauerstoff in die Bauteile eindiffundieren kann und Defektzustände in P3HT induziert, als auch unter welchen Bedingungen eine Besetzung dieser Defekte oder Ladungsträgerfallen erfolgen kann. In Teil III

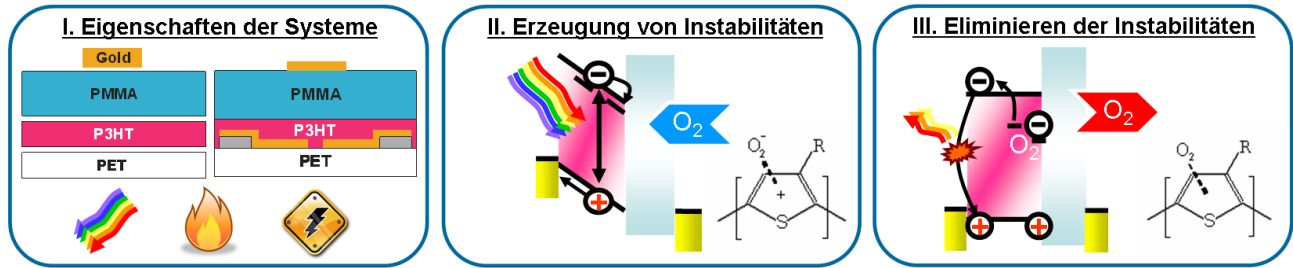


Abbildung 1.1: Schematische Übersicht über die verschiedenen Ergebnisteile der Dissertation. In Teil I werden die Stabilitäten der charakterisierten Schichtsysteme und Bauteile im Bezug auf ihre optischen, thermischen und elektronischen Eigenschaften diskutiert. Teil II behandelt die äußeren Bedingungen, unter denen sich Instabilitäten im elektrischen Verhalten der Bauteile ausbilden und welche Änderungen im Bauteilverhalten dadurch induziert werden. In Teil III wird diskutiert, wie die Instabilitäten wieder entfernt werden können.

wird einerseits die Stabilität der Defekte selbst offenbart und die Diffusion von Sauerstoff aus dem Bauteil heraus untersucht. Andererseits wird neben der Erzeugung und der Eliminierung der Falle aufgezeigt, wie die elektronische Entleerung der besetzten Fallen erfolgt. Am Ende dieser Dissertation werden die hier gefundenen Ergebnisse zu einem Gesamtbild zusammengefügt und kritisch diskutiert. Die Abbildung 1.1 bietet eine schematische Übersicht der beschriebenen Untersuchungen und der Ergebnisse der einzelnen Teile.

2 Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die relevanten physikalischen Grundlagen behandelt. Der inhaltliche Schwerpunkt wird auf organischen Halbleitern und deren Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren liegen. Zu Beginn werden die physikalischen Eigenschaften von organischen Halbleitern thematisiert und die zugehörigen Schwerpunkte: Injektion, Generierung, Rekombination und Transport von Ladungsträgern erläutert. Im zweiten Teil werden die Funktionsweise, die für diese Arbeit relevanten Kennwerte und die unterschiedlichen Bauformen von organischen Feldeffekttransistoren thematisiert.

2.1 Organische Halbleiter

Die Materialklasse der organischen Halbleiter setzt sich terminologisch zusammen aus Halbleitern und organischen Materialien. Das Grundgerüst von organischen Materialien besteht in der Regel aus Kohlenwasserstoff-Verbindungen und kann noch weitere Atombausteine wie Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff oder Phosphor enthalten. Organische Moleküle lassen sich unterteilen in kleine Moleküle und langkettige Polymere. Kleine Moleküle sind π -konjugierte Systeme mit geringem Molekulargewicht und können aus einer niedermolekularen oder kurzkettigen Verbindung bestehen. Aufgrund der thermischen Stabilität dieser niedermolekularen Verbindungen lassen sich aus kleinen Molekülen bestehende Schichtsysteme über thermisches Verdampfen in einer Vakuumkammer herstellen. In Abbildung 2.1 sind typische Beispiele aus dem Bereich der organischen Elektronik für kleine Moleküle, wie beispielsweise Thiophene, Pyrrole oder Acene (z.B.: Tetracen), dargestellt. Im Gegensatz hierzu sind Polymere langkettige Moleküle, bestehend aus einer Vielzahl von aneinandergereihten Monomeren. Dadurch haben Polymere ein großes Molekulargewicht. In der Regel lassen sich Polymere nicht verdampfen, da sie sich bei Temperaturen von wenigen hundert Grad Celsius bereits zersetzen, bevor sie in die Gasphase übergehen. Die Herstellung von Schichtsystemen bestehend aus Polymeren erfolgt daher meist über nasschemische Prozesse. Hierbei werden die Polymere in passende Lösemittel gegeben und beispielsweise durch Lackschleudern (engl.: Spincoating), Tropfbeschichtung (engl.: Dropcasting), Tauchbeschichtung (engl.: Dipcoating) oder Druckprozesse auf ein Substrat aufgebracht. Bei der Herstellung von Mehrschichtsystemen auf Polymerbasis gilt es zu beachten, dass orthogonale Lösemittel eingesetzt werden, andernfalls können bereits aufgetragene Schichten durch das Prozessieren einer weiteren Schicht wieder gelöst werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Polymere werden in Abschnitt 3.1 besprochen und sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

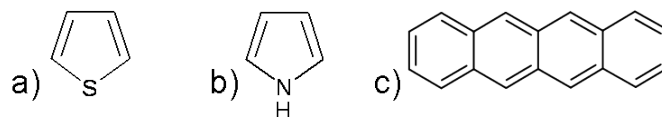


Abbildung 2.1: Chemische Strukturformeln von a) Thiophen, b) Pyrrol und c) Tetracen.

Die Materialklasse der Halbleiter zeichnet sich typischerweise durch ein mit Elektronen gefülltes Valenz- und ein leeres Leitungsband aus, die durch eine Bandlücke getrennt sind. Diese Bandlücke liegt im Falle von organischen Halbleitern im Bereich von 1,8-4,7 eV [31]. Bei organischen Halbleitern wird häufig der äquivalente Begriff der Energielücke benutzt, da in organischen Halbleitern meist keine ausgeprägten Bandstrukturen vorliegen. Über die Energielücke E_{Gap} lässt sich die Dichte der freien Ladungen n_c von nicht-entarteten Halbleitern über einen Boltzmann-Term nach Gleichung 2.1 abschätzen [32].

$$n_c = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_{Gap}}{2k_B T}\right) \quad (2.1)$$

Hierbei ist N_c die Zustandsdichte der Ladungsträger, T die Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante mit $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K. Nehmen wir nun als Beispiel Poly(3-hexylthiophen) mit einer Zustandsdichte von 10^{21} cm^{-3} [33], einer Energielücke von 2,2 eV [34] bei einer Temperatur von 23 °C an, so erhalten wir eine Dichte an freien Ladungsträgern von weniger als 200 cm^{-3} . Im Vergleich hierzu hat Silizium ($E_{Gap} = 1,1 \text{ eV}$, $N_c = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [32]) nach Gleichung 2.1 eine Dichte an freien Ladungsträgern von etwa 10^{10} cm^{-3} . Aus dieser Abschätzung wird ersichtlich, dass organische Halbleiter im Vergleich zu anorganischen Halbleitern nur eine sehr geringe Anzahl an freien Ladungsträgern und eine damit verbundene geringe Leitfähigkeit besitzen. Im undotierten Zustand können organische Halbleiter als elektrisch isolierend betrachtet werden [4]. Allerdings lassen sich durch geeignete Metallkontakte zusätzliche Ladungsträger in den organischen Halbleiter injizieren oder durch Bestrahlung des Halbleiters mit Photonen mit einer Energie im Bereich der optischen Energielücke generieren. Auf die Injektion und optische Generierung von zusätzlichen Ladungsträgern wird im Abschnitt 2.1.1 genauer eingegangen.

Das Grundgerüst der organischen Halbleiter besteht aus Kohlenstoffverbindungen. Der Kohlenstoff liegt hier meist in seiner sp^2 -Hybridisierung vor. Dabei bilden die Kohlenstoffatome untereinander entartete und relativ starke σ -Bindungen in der Ebene aus und das verbleibende nicht hybridisierte p_z -Orbital bildet senkrecht zur Kette eine verhältnismäßig schwache π -Bindung aus. Diese Bindungsverhältnisse resultieren in einer chemischen Doppelbindung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen. Die Elektronen der sp^2 -Hybridorbitale sind entlang der Kette linear bzw. in Ringstrukturen stark gebunden und lokalisiert. Die schwächer gebundenen π -Elektronen hingegen sind über die Konjugationslänge des Systems delokalisiert und es

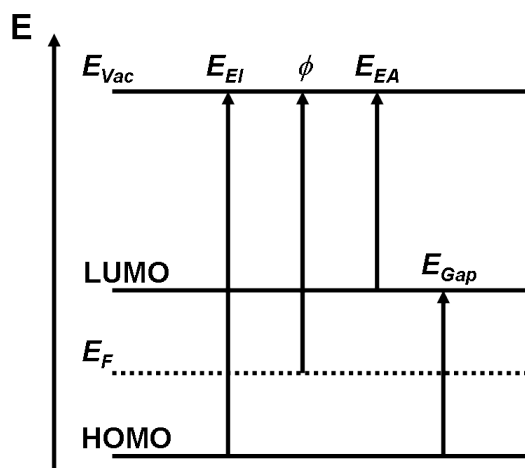


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der unterschiedlichen energetischen Lagen des Vakuum-Niveaus E_{Vac} , der Fermi-Energie E_F , der HOMO- und LUMO-Lagen, der Austrittsarbeit ϕ , der Energielücke E_{Gap} , dem Ionisationspotential E_{EI} und der Elektronenaffinität E_{EA} .

entstehen die für organische Halbleiter charakteristischen konjugierten π -Elektronensysteme [35]. In diesen Systemen lassen sich bindende und antibindende Zustände unterscheiden. Bei der Betrachtung eines Moleküls im Grundzustand sind die bindenden π -Orbitale voll besetzt und die antibindenden π^* -Orbitale unbesetzt. Das energetisch höchste besetzte Orbital wird als HOMO (engl.: Highest occupied molecular orbital) und das energetisch niedrigste unbesetzte Orbital als LUMO (engl.: Lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. Die energetische Lage des HOMOs entspricht der Differenz aus Vakuum-Niveau E_{Vac} und dem Ionisationspotential E_{EI} , die energetische Lage des LUMOs entspricht der Differenz der Elektronenaffinität E_{EA} des Materials zum Vakuum-Niveau; die beiden energetischen Lagen sind durch die Energielücke getrennt. Diese energetischen Zusammenhänge sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

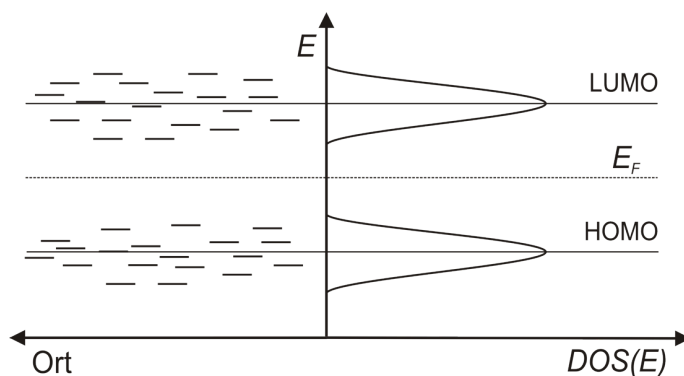


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Zustandsdichteverteilung $DOS(E)$ in einem organischen System. Der Transport von Elektronen erfolgt über unbesetzte Zustände im LUMO und der Transport von Löchern erfolgt über besetzte Zustände im HOMO. Bei der Betrachtung eines intrinsischen Halbleiters liegt die Fermi-Energie in der Mitte der Energielücke. Die energetische Lage von HOMO und LUMO sei in erster Näherung das Maximum der Zustandsdichteverteilung.

Eine weitere Besonderheit von organischen Systemen ergibt sich durch die relativ schwachen intermolekularen Wechselwirkungen im organischen Festkörper. Zwischen den Polymerketten erfolgt die Stabilisierung durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen und neben den schwachen Wechselwirkungen der Molekülketten untereinander wird die Anordnung der Ketten

durch sterische Wechselwirkungen behindert. Durch die gegenseitige Behinderung entstehen lokale Unterschiede in der Ordnung des organischen Systems und Schwankungen in den Abständen der Moleküle zueinander. Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen erfolgt in der Regel eine sehr geringe energetische Aufspaltung der Zustände des π -Elektronensystems. Im Gegensatz zu den breiten Bändern von anorganischen Systemen liegt die Zustandsbreite σ_N von organischen Systemen nur im Bereich von 50-150 meV [33, 36, 37] und die Zustände werden als lokalisiert betrachtet. Befindet sich in diesem System ein Überschussladungsträger auf einem lokalisierten Zustand, so polarisiert diese Ladung durch Coulomb'sche Wechselwirkungen ihre Umgebung und wird deswegen auch als Polaron bezeichnet [4, 38]. Die Polarisation der Umgebung stellt einen Energiegewinn dar und die HOMO- bzw. LUMO-Lagen erfahren eine energetische Relaxation von etwa 1 eV [39]. Durch diesen Relaxationsprozess erfolgt ein Selbsteinfang der Ladung und der weitere Transport wird deutlich behindert. Die modellhafte Beschreibung des Transports dieser Polaronen erfolgt unter Abschnitt 2.1.2. Aufgrund der geringen Ordnung innerhalb des organischen Systems entstehen lokal unterschiedliche Polarisierbarkeiten und damit eine Verteilungsfunktion für die energetische Lage der umliegenden Zustände. Die resultierende energetische Verteilungsfunktion der lokalisierten Zustände N mit der Energie E wird in der Regel als gaußverteilt um den energetischen Schwerpunkt E_0 angenommen und es ergibt sich nach Bässler für die Zustandsdichte (engl.: Density of states oder kurz DOS) die Gleichung 2.2 [40]. Die Zustandsdichteverteilung ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt.

$$DOS(E) = \frac{N}{\sqrt{2\pi\sigma_N^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma_N^2}\right) \quad (2.2)$$

2.1.1 Injektion und Generierung von Ladungsträgern

Das Einbringen von Überschussladungsträgern in einen organischen Halbleiter zur Erhöhung der Leitfähigkeit kann einerseits durch die Injektion über geeignete Metallkontakte oder andererseits durch die optische Generierung von Ladung erfolgen. Das Ziel im Falle der Injektion von Ladungsträgern über Metallkontakte ist eine Materialkombination aus organischem Halbleiter und Metall, die eine minimale Kontaktbarriere ausbildet. Im Kontakt von Metall und organischem Halbleiter bilden sich Energiebarrieren aus, die ein Ladungsträger bei der Injektion überwinden muss. Ein häufig verwendetes Modell zur Beschreibung von Kontaktbarrieren ist das Mott-Schottky-Modell [32]. In Abbildung 2.4a sind die energetischen Zustände von Metall und Halbleiter getrennt dargestellt. Das Metall auf der linken Seite besitzt die Austrittsarbeit ϕ_M und das Fermi-Niveau $E_{F,M}$. Der Halbleiter auf der rechten Seite besitzt die Austrittsarbeit ϕ_{HL} und das Fermi-Niveau $E_{F,HL}$. Werden die beiden Materialien, wie in Abbildung 2.4b dargestellt, in

Kontakt gebracht, so erfolgt ein Angleichen der beiden Fermi-Niveaus. Dies geschieht durch einen Elektronentransfer von dem Material mit der geringeren Austrittsarbeit zu dem Material mit der höheren Austrittsarbeit. Dieser Ladungstransfer induziert eine Verbiegung der Bandstrukturen. Die resultierenden Kontaktbarrieren $\phi_{B,e}$ für Elektronen und $\phi_{B,h}$ für Löcher lassen sich mit Hilfe der Gleichungen 2.3a und 2.3b abschätzen.

$$\phi_{B,e} = \phi_M - E_{EA} \quad (2.3a)$$

$$\phi_{B,h} = E_{EI} - \phi_M \quad (2.3b)$$

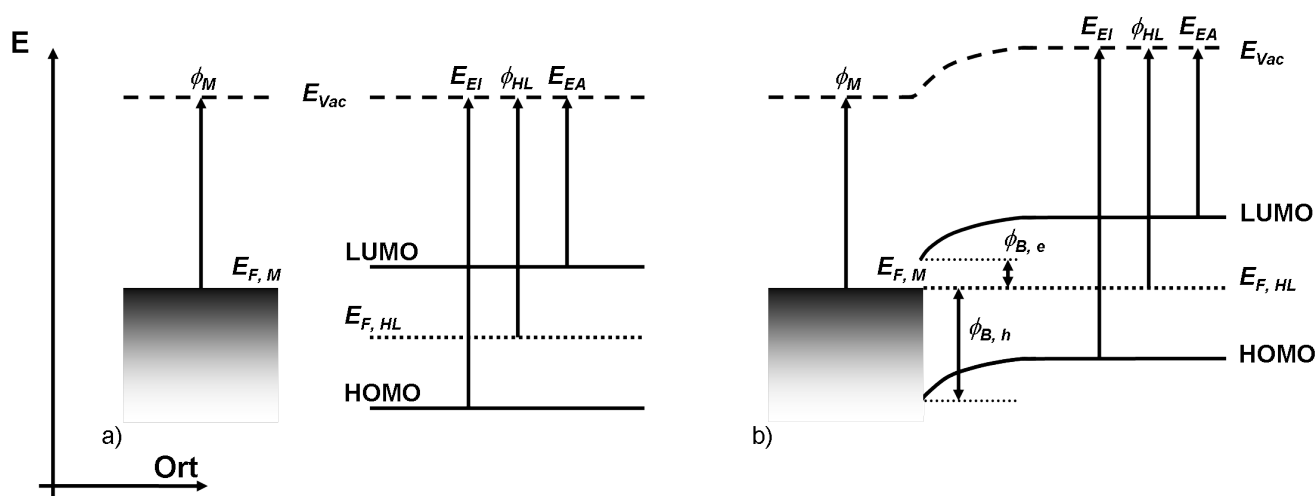


Abbildung 2.4: Skizzierung der Prozesse bei der direkten Kontaktierung von einem Metall und einem Halbleiter. a) Getrennte Betrachtung der energetischen Lagen von Metall M (links) und Halbleiter HL (rechts). b) Werden die beiden Materialien in Kontakt gebracht so gleichen sich die beiden Fermi-Niveaus durch einen Ladungsübertrag an. In dem hier gezeigten Beispiel würden Elektronen vom Metall in den Halbleiter fließen und die skizzierte Verbiegung der Bandstrukturen induzieren. Der Verlauf des Vakuum-Niveaus bleibt stetig.

Der Elektronentransfer zum Ausgleich der Fermi-Niveaus ist diffusionsgetrieben. Nach dem Übertrag der Ladungsträger können sich sowohl im Metall als auch im Halbleiter Raumladungszonen und damit verbundene elektrische Felder an der Grenzfläche ausbilden. Die elektrischen Felder können ihrerseits Driftströme induzieren, die dem Diffusionsstrom entgegenwirken. Betrachten wir einen Fall im thermodynamischen Gleichgewicht, so addieren sich alle Stromterme zu einem Gesamtstrom von Null. Aufgrund der hohen intrinsischen Ladungsträgerdichte im Metall ist die Ausdehnung der Raumladungszone sehr gering und lässt sich auf die ersten Monolagen lokalisieren. Im ladungsträgerarmen Halbleiter hingegen kann sich eine breite Raumladungszone ausbilden, die mehrere Nanometer betragen und sich über die gesamte Schichtdicke ausdehnen kann [32]. Wird nun ein Ladungsträger über die existierende Injektionsbarriere in den ladungsträgerarmen Halbleiter an den Ort x injiziert, so induziert der Ladungsträger eine Spiegelladung

am Ort $-x$ im Metallkontakt. Zwischen dieser Spiegelladung und der injizierten Ladung entsteht nun eine attraktive Coulomb-Wechselwirkung und der Ladungsträger wird zurück ins Metall gezogen [32]. Dadurch entsteht eine Potentialänderung in der Nähe des Kontakts. In Abbildung 2.5 ist dieser Zusammenhang skizziert und wird bei der Betrachtung von einer einzelnen injizierten Ladung als Schottky-Effekt bezeichnet. Dabei entspricht der Betrag des Coulomb-Potentials ϕ_C von zwei Ladungsträgern mit der Elementarladung e im Abstand $r=2x$ Gleichung 2.4a. Hier ist e die Elementarladung mit $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante mit $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C/Vm}$ und ϵ_r die relative Permittivität des Mediums.

$$\phi_C(r) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0x} \quad (2.4a)$$

Legen wir nun eine zusätzliche Spannung an den Metallkontakt an und induzieren im Halbleiter das externe elektrische Feld F nach Gleichung 2.4b, so überlagern sich die Effekte von Coulomb-Potential und dem Potential durch das externe Feld. Diese Überlagerung führt zu einer Reduktion der Injektionsbarriere gemäß Gleichung 2.4c um den Betrag $\Delta\phi$. Allerdings wird dadurch der Punkt der höchsten Barriere an die Stelle x_m im Halbleiter verschoben [32].

$$\phi_{Feld} = -eFx \quad (2.4b)$$

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{e^3F}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \quad (2.4c)$$

Streng genommen gilt das Mott-Schottky-Modell nur für die Betrachtung eines einzelnen Ladungsträgers und besitzt bei vorhandenen Raumladungszonen bzw. für Anreicherungskontakte keine Gültigkeit. Allerdings kann das Ladungsträgerreservoir im Halbleiter durch das angelegte Feld entleert werden und der Grenzfall des entleerten Halbleiters kann wieder mit dem Mott-Schottky-Modell beschrieben werden.

Zur quantitativen Beschreibung des Injektionsstroms aus einem Metall in einen Halbleiter existieren unterschiedliche Modelle: die Ohm'sche Injektion, die thermionische Emission nach Richardson und Dushman, die Tunnel- oder Feldemission nach Fowler und Nordheim und die thermionische Feldemission als Kombination aus den beiden vorherigen Prozessen.

- **Die Ohm'sche Injektion:** Bei der Ohm'schen Injektion ist die Injektionsbarriere verschwindend gering und es kommt bereits ohne extern angelegtes Feld zu einer Ladungsträgerinjektion vom Metall in den Halbleiter. Hierbei können geringe Barrieren bereits bei Raumtemperatur überwunden werden. Die Injektion erfolgt dabei über einen Diffusionsprozess und es bildet sich in direkter Kontaktnähe ein Ladungsträgerreservoir aus. Allerdings ist es nicht

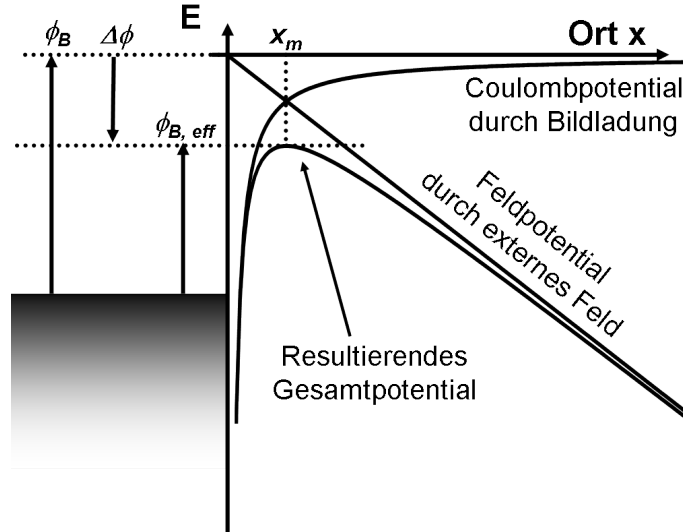


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Schottky-Effekts. Hierbei reduziert sich die Injektionsbarriere ϕ_B durch den Schottky-Effekt auf eine effektive Barriere $\phi_{B, eff}$.

möglich, für jedes Halbleitersystem Elektrodenmaterialien zu finden, die eine barrierefreie Injektion gewährleisten.

- **Die thermionische Emission:** Liegt eine Injektionsbarriere am Kontakt vor und wird diese hauptsächlich durch eine thermisch zur Verfügung gestellte Energiemenge überwunden, so bezeichnet man dies als thermionische Emission. In der Regel sind die effektiven Injektionsbarrieren $\phi_{B, eff}$ größer als die thermische Energie $k_B T$ (bei Raumtemperatur ≈ 25 meV) und der resultierende Injektionsstrom j_{RD} kann über die Richardson-Dushman-Gleichung beschrieben werden [41]. Diese ist in Gleichung 2.5 dargestellt.

$$j_{RD} = A^* T^2 \cdot \exp\left(-\frac{\phi_{B, eff}}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

Der Vorfaktor A^* wird als Richardson-Konstante mit $A^* \approx 4\pi m^* k_B^2 e h^{-3} = 1,202 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$ bezeichnet. Hier ist m^* die effektive Masse der Elektronen und h das Planck'sche Wirkungsquantum mit $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$. Der Ursprung dieser Gleichung liegt im Edison-Richardson-Effekt für die Emission von Elektronen aus einer Glühkathode ins Vakuum. Allerdings wird hierbei von parabolischen und breiten Bandstrukturen ausgegangen, die bei organischen Halbleitern nur bedingt vorliegen. Zusätzlich dazu wird in der Richardson-Dushman-Gleichung die Rekombination der injizierten Ladung mit der Spiegelladung vernachlässigt, welche bei organischen Halbleitern von Bedeutung ist. Die Ladungsträger können in organischen Halbleitern nach der Injektion thermisch in den Grundzustand relaxieren, bevor die Ladung das Potentialmaximum an der Stelle x_m erreicht hat. Das

Resultat dieser Relaxation ist eine Rekombination mit der Spiegelladung. Scott und Malliaras integrierten die Rekombination in das Modell der thermionischen Injektion [42]. In dem Modell von Scott und Malliaras kann der Injektionsstrom j_{SM} mit Gleichung 2.6a beschrieben werden.

$$j_{SM} = 4\Psi^2 \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right) \exp(f_S^{0,5}) \cdot e\mu F \quad (2.6a)$$

$$\Psi = f_S^{-1} + f_S^{-0,5} - f_S^{-1} (1 + 2f_S^{-0,5})^{0,5} \quad (2.6b)$$

$$f_S = \frac{eFr_C}{k_B T} \quad (2.6c)$$

Hier ist r_C der Coulomb'sche Einfangradius der injizierten Ladung und der Spiegelladung nach der Langevin-Rekombination und μ die Beweglichkeit der Ladungsträger. Der Vorfaktor $4\Psi^2$ berücksichtigt die Oberflächenrekombination, $\exp\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right)$ beschreibt die Injektion der Ladung über die Barriere und $\exp(f_S^{0,5})$ bezieht sich auf die Barriererniedrigung durch den Schottky-Effekt. Der wesentliche Unterschied zwischen Gleichung 2.6a und Gleichung 2.5 ist, dass der Injektionsstrom eine Funktion der Beweglichkeit der Ladungsträger im organischen Halbleiter ist. In der Dissertation von Martin Schidleja konnte gezeigt werden, dass dieses Modell experimentelle Daten hinreichend genau beschreiben kann [43].

- **Die Tunnel- bzw. Feldemission:** Bei Barrieren mit einer endlichen Höhe ϕ_B und einer geringen Breite im Bereich von wenigen Nanometern können die Ladungsträger die Barrieren auch durch Tunnelprozesse überwinden [44]. Der hieraus resultierende Injektionsstrom j_{FN} wurde von Fowler und Nordheim nach Gleichung 2.7 beschrieben [45]. Hierbei wird eine dreiecksförmige Barriere angenommen. In Analogie zum bereits diskutierten Schottky-Effekt lassen sich die Potentiale durch ein externes Feld F verkippen und dadurch kann der Tunnelstrom erhöht werden. Allerdings spielt in diesem Fall weniger die Reduzierung der effektiven Barriere eine Rolle, sondern vor allem die Verringerung der Breite der Barriere durch die Verkipfung der Potentiale nach Gleichung 2.4b.

$$j_{FN} \propto F^2 \cdot \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}\phi_B^{3/2}}{3ehF}\right) \quad (2.7)$$

- **Die thermionische Feldemission:** Die thermionische Feldemission stellt eine Überlagerung der thermionischen Emission und der Feldemission dar. Das bedeutet, dass ein Teil der Injektionsbarriere thermisch überwunden wird und der Ladungsträger durch die verbleibende Barriere mit verringerter Breite in einen Zustand im Halbleiter tunneln kann. Die

Überlagerung einer thermischen Aktivierung und eines Tunnelprozesses als thermionische Feldemission ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Welcher Prozess hierbei dominiert, hängt stark von der vorliegenden Injektionsbarriere, dem angelegten elektrischen Feld und der Temperatur ab. Da sowohl die thermionische Emission als auch die Feldemission Grenzfälle darstellen, die in realen Bauteilen nicht separiert werden können, erfolgt die Injektion über eine Kontaktbarriere in der Regel über die thermionische Feldemission.

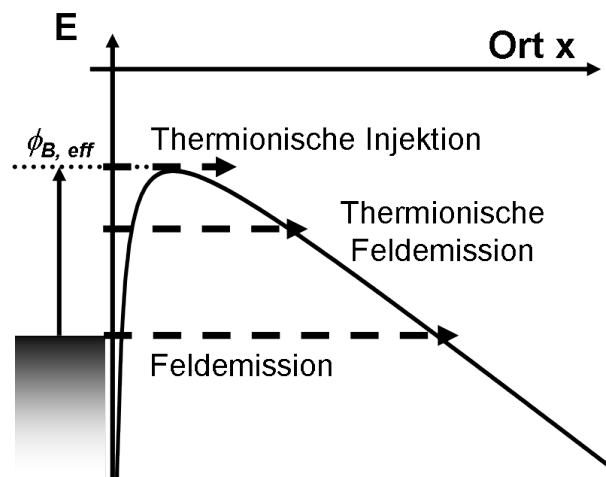


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Modelle zur Injektion von Ladungsträgern in einen Halbleiter.

Neben der Injektion von Ladung können Ladungsträger im System auch optisch generiert werden. Wenn ein Photon mit einer Energie größer als die Energielücke auf den organischen Halbleiter trifft, so kann das Photon absorbiert und ein Exziton generiert werden. Die Energie des Photons E lässt sich nach Gleichung 2.8 aus dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der Frequenz des Photons ν_{ph} bzw. der Wellenlänge λ und der Lichtgeschwindigkeit c bestimmen.

$$E = h \cdot \nu_{ph} = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.8)$$

Ein Exziton ist ein Elektron-Loch-Paar und damit ein ungeladenes Quasiteilchen mit einer begrenzten Lebensdauer. Nach der Generierung eines Exzitons kann dieses entweder rekombinieren, sowohl strahlend als auch nicht strahlend, oder in ein Loch und ein Elektron zerfallen. Die Wahrscheinlichkeit, ein Exziton zu trennen, kann durch das Anlegen eines Feldes deutlich erhöht werden. Hierbei muss die Exzitonenbindungsenergie von 400-700 meV überwunden werden [46]. Anstelle eines extern angelegten Feldes können auch Polymerhybridstrukturen (engl.: Blends) verwendet werden, in denen die Trennung über die vorliegenden Verhältnisse der HOMO- und LUMO-Lagen zueinander durch geschickt gewählte Materialkombinationen erfolgt. In einem der beiden Materialsysteme wird durch Absorption ein Exziton generiert und einer der

beiden Ladungsträger relaxiert in einen energetisch tieferen Zustand im anderen Materialsystem. Die Elektron-Loch-Paare werden hier durch geeignete Blend-Strukturen mit möglichst großer Grenzfläche bei gleichzeitig hoher Auslesewahrscheinlichkeit zum Kontakt effektiver getrennt. Dies wird besonders in der organischen Photovoltaik durch die bereits erwähnte Kombination von p-leitendem P3HT mit n-leitendem PCBM ausgenutzt [17, 18].

Zusätzlich zu der Injektion und der optischen Generierung existiert eine weitere Möglichkeit, die Leitfähigkeit eines organischen Systems zu erhöhen: das Dotieren mit Fremdatomen [4]. Die Herausforderung bei der Dotierung von organischen Halbleitern liegt in der Stabilisierung des Systems. Durch den Einsatz von reaktiven Dopanten wie Iod, Fluor, Brom oder auch Ozon kann zwar die Leitfähigkeit von Organiken erhöht werden, aber durch chemische Reaktionen werden die Polymerketten degradiert oder die π -Konjugationen zerstört und das Gesamtsystem wird instabil [4, 24, 25]. Auch der Einsatz von weniger reaktiven Dopanten wie Sauerstoff [29], Titanoxidpartikeln [47] oder CdSe-Quantumdots [48] erhöht die Leitfähigkeit im System nur bestimmten Voraussetzungen und meist nicht dauerhaft. Vor allem gilt es hier zu beachten, dass bestehende Umgebungseinflüsse wie Lichteinstrahlung, Eindiffusion oder Adsorption von Sauerstoff, Wasser oder Ozon die elektrischen Eigenschaften der organischen Elektronik ändern können [24, 49–52]. Diese Problematiken werden in den Teilen II und III dieser Dissertation noch detailliert behandelt.

2.1.2 Transport von Ladungsträgern

Zuvor wurden die Prozesse zur Erhöhung der Leitfähigkeit eines organischen Halbleiters diskutiert. Hierbei wurden die Injektion bzw. die optische Generierung von Ladungen und die Dotierung des Systems erläutert. In diesem Abschnitt werden die Art und Weise des Transports der Ladungsträger in einem organischen System behandelt. Durch die bereits erläuterte geringe energetische Breite der Zustandsdichte und der damit verbundenen starken räumlichen Lokalisierung der Ladungsträger auf einem Molekül kann der Ladungstransport nicht über das existierende Bändermodell beschrieben werden. An die Stelle der Bandleitung tritt die Vorstellung des Ladungstransports durch Hopping-Prozesse über stark lokalisierte Zustände nach dem Miller-Abrahams-Modell [40, 53]. Innerhalb dieser Modellvorstellung wird die Sprungrate ν von einem Zustand a auf den Zustand b im räumlichen Abstand r durch die Gleichung 2.9 beschrieben.

$$\nu_{a,b} = \nu_0 \cdot \exp(-2\alpha r_{a,b}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_b - E_a}{k_B T}\right) & \text{für } E_a < E_b, \\ 1 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.9)$$

Hierbei ist ν_0 die Attempt-to-escape-frequency und α der inverse Lokalisierungsradius. Der Wert für die Attempt-to-escape-frequency hängt ab von dem zu betrachtenden System und liegt für Molekülschwingungen bei $10^{12} - 10^{13}$ Hz bzw. für Elektronen bei etwa 10^{16} Hz [54]. Für den Transport von Ladung in Form eines Polarons wird ν_0 meist zu $10^{12} - 10^{13}$ Hz angenommen und für die thermisch aktivierte Befreiung von Ladung aus einer Falle wird also ein ν_0 von 10^{16} Hz verwendet [55, 56]. Der vordere Exponentialterm $\exp(-2\alpha r_{a,b})$ ist der Transmissionskoeffizient und beschreibt einen Tunnelprozess von einem Zustand zu einem isoenergetischen zweiten Zustand. Die Fallunterscheidung von Gleichung 2.9 macht deutlich, dass bei einem Sprung in einen energetisch höherliegenden Zustand b dem Ladungsträger im Zustand a thermische Energie zugeführt werden muss. Bei einem Abwärtssprung hingegen kann Energie abgegeben werden. In dieser Betrachtung folgt die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines vorhandenen Phonons einem Arrheniusverhalten und die Emission von Phononen ist in erster Näherung temperaturunabhängig. Streng genommen gilt das Miller-Abrahams-Modell allerdings nur für tiefe Temperaturen bei Energiedifferenzen, für die $\Delta E > k_B T$ gilt.

Ein anderes Modell zur Beschreibung des Ladungstransports ist die Marcus-Theorie [57]: Für einen Tunnelprozess brauchen beide Zustände die gleiche energetische Lage und in der Regel sitzt ein besetzter Zustand, aufgrund der bereits besprochenen Polarisierungseffekte und der damit verbundenen energetischen Relaxation, tiefer. Bevor nun ein Tunnelprozess von einem Zustand zu einem anderen Zustand erfolgen kann, muss dem System Energie zugeführt oder entnommen werden. Der Energietransfer erfolgt in der Regel in Form von Phononen. Dadurch hat auch ein energetischer Abwärtssprung eine Wahrscheinlichkeit < 1 , da nur mit endlicher Wahrscheinlichkeit ein Phonon mit der richtigen Energie absorbiert werden kann. Der prinzipielle Unterschied zwischen beiden Modellen liegt in der statischen Betrachtung der Zustände bei Miller-Abrahams gegenüber der Einbeziehung der polaronischen Relaxationsprozesse bei Marcus. Es konnte gezeigt werden, dass die Beschreibung der Ladungsträgerbeweglichkeit mit der Marcus-Theorie für den Temperaturbereich von -5°C bis $+80^\circ\text{C}$ gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten zeigt [58]. Letztlich ist in beiden Modellen der dominante Term eine thermische Aktivierung nach Boltzmann. Auch in neueren Modellen wurde die thermische Aktivierung der Ladungsträgerbeweglichkeit bestätigt [33, 59]. Zusätzlich zu den Zusammenhängen zwischen der Beweglichkeit und der Temperatur gilt es zu beachten, dass die Beweglichkeit von weiteren Faktoren wie der Feldstärke [33, 58] und der Zustandsdichtefunktion abhängen kann [59, 60]. Die Abhängigkeit zwischen Zustandsdichte und Beweglichkeit der Ladungsträger soll in einem Gedankenexperiment verdeutlicht werden: Betrachten wir zum Beispiel einen Ladungsträger mit geringer Energie, der sich in den tieferen exponentiellen Ausläufern der DOS befindet, so liegen in seiner Umgebung nur wenige isoenergetische Zustände oder er muss einen weiten und damit unwahrscheinlichen Sprung durchführen. Um einen Aufwärtssprung auszuführen, muss der Ladungsträger erst thermische Energie aufnehmen. Im Gegensatz hierzu

befinden sich in der Umgebung eines Ladungsträgers mit höherer Energie im energetischen Zentrum der DOS sehr viele isoenergetische Zustände und der Ladungsträger besitzt eine höhere Sprungwahrscheinlichkeit. Ein energetisch angeregter Ladungsträger in den höheren Ausläufern der DOS hat zwar auch nur eine begrenzte Anzahl an isoenergetischen Zuständen in seiner Umgebung, kann aber durch die Abgabe von Energie in einen Bereich mit höherer isoenergetischer Zustandsdichte thermalisieren und dort Sprünge auf nähere Zustände ausführen. Zur Beschreibung der makroskopischen Leitfähigkeit eines organischen Systems wird ein ganzes Ensemble an Ladungsträgern mit unterschiedlichen Energien und damit unterschiedlichen Beweglichkeiten betrachtet. Nach Schmechel *et al.* erfolgt der Transport der Ladung in erster Näherung hauptsächlich in einem definierten Energiebereich endlicher Breite: Dieser Bereich befindet sich energetisch leicht unter dem Maximum der DOS und die Ladungsträger besitzen auf diesem Energieniveau noch eine relativ hohe Beweglichkeit [60]. Die makroskopische Leitfähigkeit eines organischen Systems σ ergibt sich aus der Gesamtmenge an bewegter Ladung $q = n \cdot e$ und deren zugehörigen Beweglichkeiten μ nach Gleichung 2.10a [44]. Die gesamte Driftstromdichte j ist nach Gleichung 2.10b definiert über die Leitfähigkeit und das anliegende elektrische Feld F .

$$\sigma = q\mu = en\mu \quad (2.10a)$$

$$j = \sigma F = en\mu F \quad (2.10b)$$

Bei der Betrachtung von unbeweglicher Ladung gilt es eine weitere Unterteilung zu berücksichtigen: Einerseits existieren Zustände in den exponentiellen Ausläufern der DOS (engl.: Tail-states), in denen nahezu unbewegliche Ladung sitzt, andererseits existieren durch Fremdatome oder Defekte im Material Fallenzustände, die ebenfalls besetzt werden können [61]. Hier sprechen wir von Fallen oder Haftstellen. Diese liegen unabhängig von den exponentiellen Ausläufern der DOS ebenfalls in der Energielücke und können über eine weitere Zustandsdichte beschrieben werden. Ein Ladungsträger kann in eine Falle relaxieren und je nach energetischer Fallentiefe dort für eine bestimmte Zeit verweilen. Diese Dauer wird als Verweilzeit τ nach Gleichung 2.11a definiert. Dabei ist τ_0 die inverse Attempt-to-escape-frequency und E_A die Aktivierungsenergie, die benötigt wird, um den Ladungsträger aus dieser Falle zu befreien. Aus der Verweilzeit ergibt sich die Befreiungsrate ν , welche sich aus Gleichung 2.9 ableitet; ν_{eff} entspricht $\nu_0 \cdot \exp(-2\alpha r_{a,b})$.

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) = \frac{1}{\nu_{eff}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.11a)$$

$$\nu = \nu_{eff} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.11b)$$

Nachdem ein Überschussladungsträger in das System eingebracht worden ist und sich durch das System bewegt hat, besteht die Möglichkeit, dass dieser Ladungsträger wieder aus dem System entfernt wird. Dies kann einerseits durch einen Ausleseprozess an den Metallkontakten erfolgen oder andererseits durch einen Rekombinationsprozess mit seiner Gegenladung. Bei allen bipolaren Prozessen sind Rekombinationsraten von Relevanz, z.B. bei der Erhöhung der Leitfähigkeit durch optisch generierte Exzitonen oder bei der Ladungstrennung in Solarzellen. Bei einer Elektronenkonzentration n mit der Beweglichkeit μ_n und einer Löcherkonzentration p mit der Beweglichkeit μ_p kann die Rekombinationsrate R_L der freien Ladungsträger nach Langevin über Gleichung 2.12 abgeschätzt werden [37]. Hier sind γ_L die Rekombinationskonstante, e die Elementarladung mit $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante mit $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ C/Vm und ϵ_r die relative Permittivität des Mediums.

$$R_L = \gamma_L p n = \frac{e(\mu_p + \mu_n)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot p n \quad (2.12)$$

Nach der Rekombination zweier Ladungsträger kann der Zerfall eines Exzitons sowohl strahlend als auch nicht-strahlend erfolgen [62]. Aufgrund der Spinstatistik von Ladungsträgern werden bei dem Zusammentreffen von zwei Ladungen 25 % Singulettexzitonen und 75 % Triplettexzitonen erzeugt. Der Übergang von Triplettzuständen in den Grundzustand, welcher ein Singulettzustand ist, ist aufgrund der optischen Auswahlregeln verboten und der Zerfall von Triplettzuständen erfolgt nicht strahlend [35]. Die Lebensdauer von Exzitonen in organischen Systemen bis zur Rekombination liegt im Bereich von Nanosekunden [62].

2.1.3 Bewegung von Teilchen

Neben der Driftbewegung in einem elektrischen Feld von Überschussladungsträgern in Form von Elektronen, Löchern oder Ionen können Teilchenbewegungen auch diffusionsgetrieben sein. In Abwesenheit von elektrischen Feldern bewegen sich Teilchen unabhängig von ihrem Ladungszustand durch ein System. In dieser Dissertation wird beispielsweise die Driftbewegung im Feld bzw. die Diffusion von Dotieratomen in Form von Sauerstoff durch die einzelnen Polymerschichten thematisiert. Die thermodynamisch treibende Kraft ist in diesem Fall ein Konzentrationsgradient [35]. Nach dem ersten Fick'schen Gesetz lässt sich der Teilchenfluss J über Gleichung 2.13a beschreiben. Der Teilchenfluss ist dabei abhängig von der Diffusionskonstante D und dem örtlichen Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial x$. Die Betrachtung von zeitabhängigen Diffusionsprozessen erfolgt über das zweite Fick'sche Gesetz, dargestellt in Gleichung 2.13b. Hierbei ist die zeitliche Änderung der Konzentration $\partial c / \partial t$ über die Diffusionskonstante proportional zur zweiten Ableitung der Konzentration nach dem Ort [35]. Über die Lösung dieser Differentialgleichungen lässt

sich nach Einstein-Smoluchowski die mittlere freie Wegstrecke $\langle x^2 \rangle$ eines diffundierenden Teilchens nach Gleichung 2.13c angeben. Hier ist dim die Dimensionalität des betrachteten Systems; die Diffusion in einem dreidimensionalen Volumen hat beispielsweise $dim = 3$. In der Regel sind Diffusionsprozesse über eine Aktivierungsenergie E_A thermisch aktiviert und es ergibt sich nach Gleichung 2.13d eine Boltzmann-Abhängigkeit für die Diffusionskonstante [63].

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.13a)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.13b)$$

$$\langle x^2 \rangle = 2 \cdot dim \cdot Dt \quad (2.13c)$$

$$D \propto \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.13d)$$

2.2 Organische Feldeffekttransistoren

In diesem Abschnitt wird die Funktionsweise von organischen Feldeffekttransistoren veranschaulicht. Zu Beginn wird die Akkumulation von Ladungsträgern ausgehend vom Feldeffekt diskutiert. Im zweiten Unterabschnitt werden die Funktionsweise, unterschiedliche Bauformen und die zugrundeliegenden Gleichungen dargestellt.

2.2.1 Feldeffekt

Die Akkumulation von Ladungsträgern an der Grenzfläche von einer halbleitenden Schicht und einem isolierenden Dielektrikum bildet die Basis für die Funktionsweise von organischen Feldeffekttransistoren. Die Akkumulation von Ladung durch den Feldeffekt soll an einer Metall-Isolator-Halbleiter-Diode (engl.: Metal-insulator-semiconductor, kurz MIS-Diode) verdeutlicht werden. Der Aufbau einer solchen MIS-Diode ist in Abbildung 2.7a skizziert. Die MIS-Diode besteht aus zwei Metallkontakten, die einen Plattenkondensator ausbilden, und zwischen den beiden Metallplatten befindet sich ein Schichtstapel aus einem halbleitenden und einem isolierenden Material. Legen wir nun eine externe Spannung V_{ext} an den beiden äußeren Metallelektroden an, so wird Ladung in den Halbleiter injiziert, an die Grenzfläche zum Isolator transportiert und dort akkumuliert. Dieser Vorgang erfolgt so lange, bis die externe Spannung durch die Akkumulationsladung kompensiert ist und das Volumen des Halbleiters feldfrei ist. Die Menge an akkumulierter Ladung pro Fläche Q lässt sich über Gleichung 2.14a bei bekannter Flächenkapazität C_A und gegebener Schichtdicke des Isolators d nach Gleichung 2.14b berechnen. Das Vorzeichen der akkumulierten Ladung lässt sich über V_{ext} steuern. Bei einer positiven Spannung werden Elek-

tronen und bei einer negativen Spannung werden Löcher akkumuliert. Sind z Kondensatoren in Reihe geschaltet, wie im Falle einer MIS-Diode als Schichtstapel aus Halbleiter und Isolator, errechnet sich die Gesamtkapazität C_G nach Gleichung 2.14c.

$$Q = C_A \cdot V_{ext} \quad (2.14a)$$

$$C_A = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \frac{1}{d} \quad (2.14b)$$

$$\frac{1}{C_G} = \sum_{i=1}^z \frac{1}{C_{A,i}} \quad (2.14c)$$

Die Akkumulation der Ladungsträger an der Grenzfläche Halbleiter/Isolator erfolgt nicht instantan sondern nach einer endlichen Zeit. Diesem Prozess lässt sich mit dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 2.7b die Zeitkonstante τ_C nach Gleichung 2.14d zuordnen. Hierbei stellt der Halbleiter einen Widerstand R für den Ladungstransport zur Grenzfläche und der Isolator als Abstand zwischen Elektrode und Akkumulationsschicht eine Kapazität C dar.

$$\tau_C = R \cdot C \quad (2.14d)$$

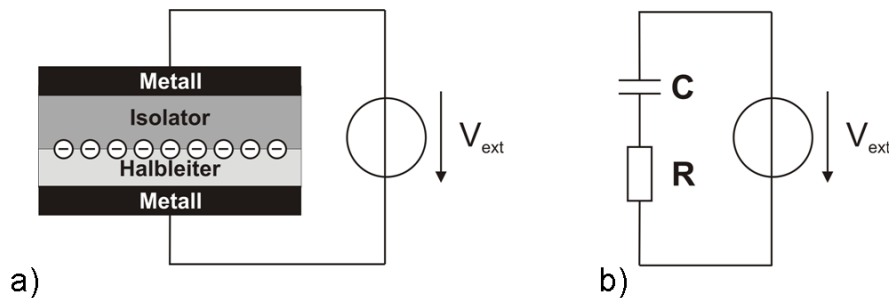


Abbildung 2.7: a) Darstellung einer MIS-Diode unter angelegter externer Spannung. Durch die Akkumulation der Ladungsträger an der Grenzfläche ist das Innere des Halbleiters in erster Näherung feldfrei. b) Ersatzschaltbild für die MIS-Diode in Form eines seriellen RC-Gliedes.

2.2.2 Funktionsweise von organischen Feldeffekttransistoren

Der organische Feldeffekttransistor ist ein Transistor, der sich den Feldeffekt zu Nutze macht und darüber die Leitfähigkeit des organischen Halbleiters steuert [32]. Sein Schichtaufbau ähnelt dem einer MIS-Diode mit dem Unterschied, dass zu der Isolatorschicht, der Halbleiterschicht und den zwei Elektroden der MIS-Diode ein dritter Kontakt hinzukommt. Die drei Elektroden des

Feldeffekttransistors werden als Source (S), Drain (D) und Gate (G) bezeichnet. In Analogie zur MIS-Diode können Ladungsträger durch Anlegen einer Spannung zwischen Gate und Source, der Gatespannung V_G , an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator akkumuliert werden. Dadurch bildet sich der leitfähige Kanal zwischen Source und Drain an der Grenzfläche aus. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen Drain und Source, der Drainspannung V_D , können die akkumulierten Ladungsträger entlang des Kanals bewegt werden und je nach Konvention fließt der Drainstrom I_D von Source zu Drain oder umgekehrt. In all diesen Betrachtungen gilt das Source-Potential V_S als geerdet. Den Abstand zwischen Source und Drain bezeichnen wir als die Kanallänge L und die Breite der Kontakte definiert die Kanalbreite W .

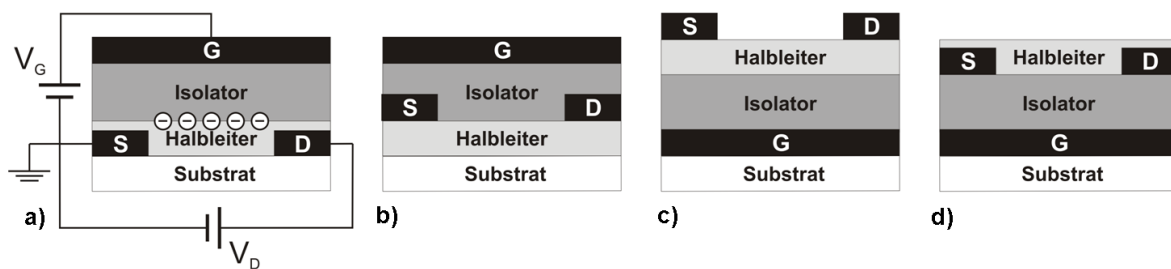


Abbildung 2.8: a) Schematische Darstellung eines Top-Gate Bottom-Contact Feldeffekttransistors in Elektronenakkumulation. b) Top-Gate Top-Contact Feldeffekttransistor. c) Bottom-Gate Top-Contact FET. d) Bottom-Gate Bottom-Contact FET.

Der Aufbau und die unterschiedlichen Bauformen von OFETs sind in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Bei den unterschiedlichen Bauformen der OFETs wird unterschieden zwischen Top- oder Bottom-Gate bzw. Top- oder Bottom-Contact. Für jede Konstellation von unterschiedlichen Substraten, Metallen, Halbleitern und Isolatoren hat jede Bauform ihre Vor- und Nachteile. Für diese Dissertation wurden ausschließlich Transistoren in Top-Gate Bottom-Contact Geometrie untersucht. Ein Vorteil dieser Geometrie ist der Schutz des oft empfindlichen Halbleiters durch eine Isolatorschicht, die als Diffusionsbarriere vor Wasser [52, 64, 65], Sauerstoff [51, 66–68] und Ozon [24, 25] dient. Ein weiterer Vorteil der hier verwendeten Top-Gate Struktur auf flexiblen Kunststoffsubstraten gegenüber dem etablierten Einsatz von spröden Silicium-Siliciumoxid-Substraten für Bottom-Gate Strukturen ist der Gewinn an Flexibilität. Dadurch kann das Bauteil in einem kontinuierlichen Roll-to-Roll-Prozess sukzessive strukturiert werden. Hierbei erfolgt die Strukturierung der S-D-Kontakte direkt auf dem Substrat und nicht auf dem empfindlichen Halbleiter. Neben den unterschiedlichen Bauformen von OFETs existiert noch die Unterteilung in unipolare und ambipolare FETs. Lässt sich nur eine Ladungsträgersorte injizieren und an der Grenzfläche akkumulieren, so sprechen wir von einem unipolaren Bauteil. Lassen sich sowohl Löcher als auch Elektronen akkumulieren und transportieren, so wird das Bauteil als ambipolar bezeichnet. Die in dieser Dissertation charakterisierten Transistoren sind ausschließlich unipolar.

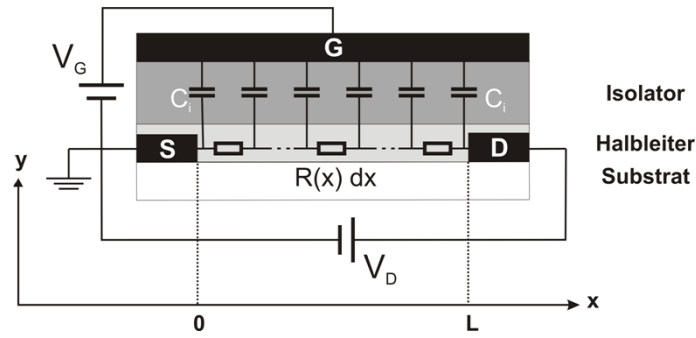


Abbildung 2.9: Das Ersatzschaltbild für einen Feldeffekttransistor besteht aus einem Netzwerk von Widerständen und Kapazitäten.

Die Funktionsweise organischer Feldeffekttransistoren lässt sich nach Schmechel *et al.* über das Ersatzschaltbild in Abbildung 2.9 beschreiben [69]. In diesem Modell wird der Transistor in ein Netzwerk von Widerständen und Kapazitäten unterteilt. Mögliche Injektionsbarrieren an den Kontakten werden vernachlässigt und die Beweglichkeit ist für eine einfachere Betrachtung in erster Näherung konstant. Die Ladungsträgerdichte an jeder Position x sei nur durch das Gatepotential und die Kapazität des Isolators gegeben. Die elektrischen Feldgradienten entlang des Kanals gelten als vernachlässigbar klein im Gegensatz zu den Feldgradienten senkrecht zum Kanal. Diese Annahme ist für ausreichend große Ladungsträgerdichten im gesamten Kanal gültig, solange der Isolator wesentlich dünner ist als die Kanallänge, vorausgesetzt die dielektrischen Konstanten von Isolator und Halbleiter liegen in der gleichen Größenordnung. Diese Vorstellung wird als Gradual Channel Approximation bezeichnet und die mathematische Beschreibung des Ladungstransports in unipolaren OFETs in diesem Modell erfolgt in erster Näherung analog zu der Beschreibung von anorganischen FETs nach den Shockley-Gleichungen [6, 32, 69, 70]. Die Abhängigkeiten des Drainstroms sind in der Gleichung 2.15 angegeben.

$$I_D = \begin{cases} \frac{W \cdot C_A}{L} \cdot \mu \cdot (V_G - \frac{1}{2} V_D) \cdot V_D, & \text{für } |V_D| < |V_G| \\ \frac{W \cdot C_A}{2L} \cdot \mu \cdot V_G^2, & \text{für } |V_D| \geq |V_G| \end{cases} \quad (2.15)$$

Hier gilt es zwei Bereiche zu unterscheiden, den Linearbereich und den Sättigungsbereich. Im Linearbereich steigt der Drainstrom bei konstanter Gatespannung mit zunehmender Drainspannung linear an. Dies gilt für $|V_D| \ll |V_G|$. Im Sättigungsbereich erfolgt bei konstanter Gatespannung keine weitere Erhöhung des Drainstroms mit zunehmender Drainspannung; der Strom sättigt. Der Grund hierfür ist eine starke Verarmung an Ladungsträgern in der Nähe des Drain-Kontakts aufgrund der Potentialverhältnisse im Kanal. In Sättigung schnürt der Kanal ab und der Pinch-off-Punkt wird erreicht [70, 71]. Bei eintretender Abschnürung des Kanals ist die Gradual Channel Approximation nicht mehr gültig, da in Kontaktnähe sehr große laterale Felder entstehen können.

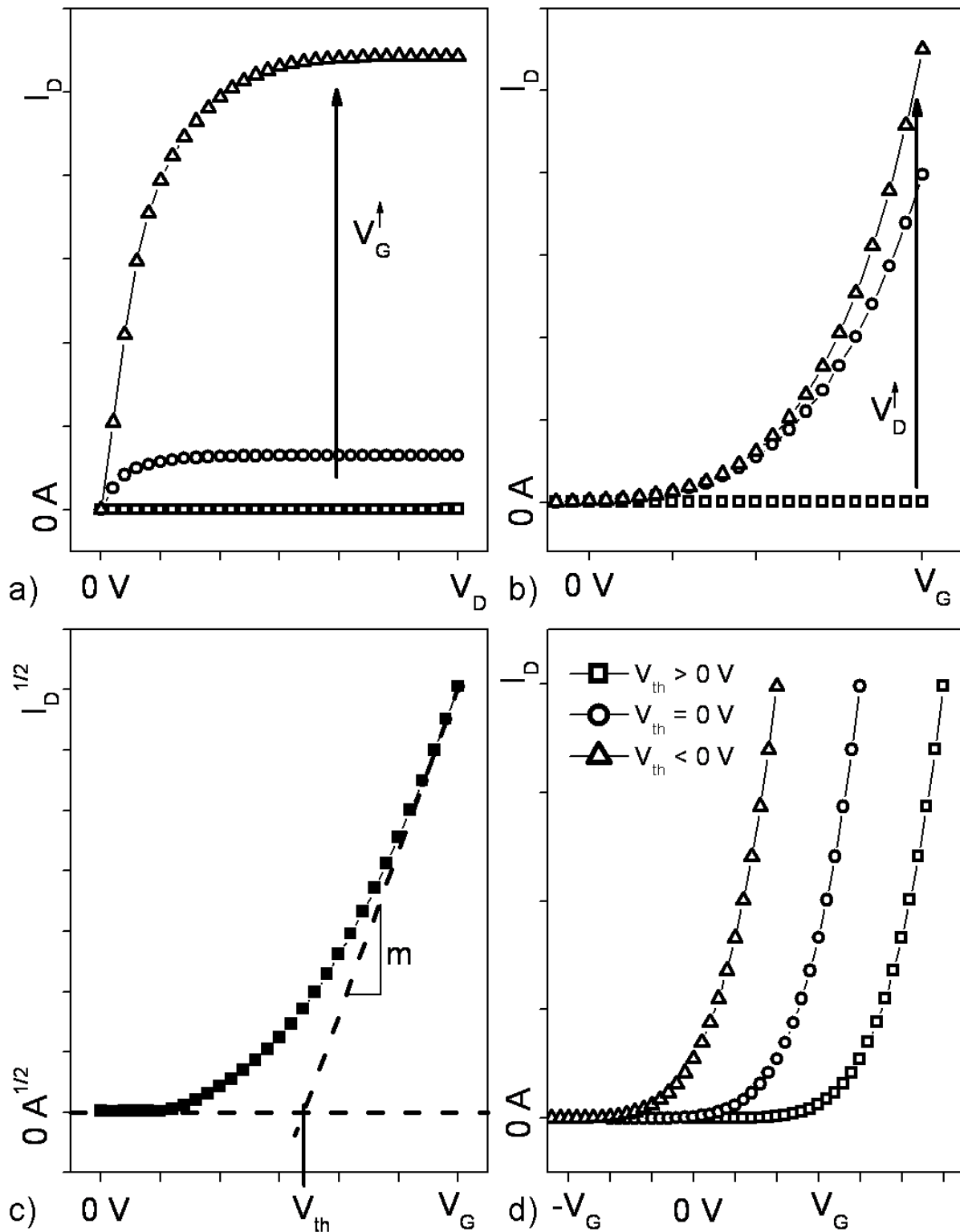


Abbildung 2.10: a) Ausgangskennlinien eines organischen Feldeffekttransistors. b) Transferkennlinien eines organischen Feldeffekttransistors. c) Auftragung der Wurzel des Drainstroms in Abhängigkeit von der Gatespannung zur Bestimmung der Beweglichkeit und der Schwellspannung. d) Beispielhafte Auftragung einer Transferkennlinienschar mit unterschiedlichen Schwellspannungen. Alle hier aufgetragenen Messungen erfolgten an einem Pentacen-basierten Transistors auf einem Silicium-Siliciumoxid-Substrat in Bottom-Gate Bottom-Contact Geometrie mit Goldkontakten, einem W/L von 500/30 und einer Isolatorschichtdicke von 200 nm.

Abbildung 2.10a zeigt die schematische Auftragung des Drainstroms als Funktion der Drainspannung und damit beispielhaft die Ausgangskennlinien eines organischen Feldeffekttransistors. Bei $V_G = 0\text{ V}$ ist der Transistor ausgeschaltet oder in seinem Off-Zustand. Bei der Betrachtung eines Transistors im Off-Zustand fließt nur ein verschwindend geringer bzw. im Idealfall gar kein Strom. Mit steigender Gatespannung wird der Kanal mit Ladung gefüllt und es fließen deutlich höhere Ströme. Zu Beginn der Kurven ist der lineare Anstieg zu erkennen und mit steigender Drainspannung beginnt der Strom zu sättigen. Die Auftragung von Drainstrom in Abhängigkeit von der Gatespannung wird als Transferkennlinie bezeichnet und ist in Abbildung 2.10b dargestellt. Ohne angelegte Drainspannung fließt unabhängig von der Gatespannung kein Drainstrom.

Bei einer endlichen Drainspannung steigt der Strom mit ansteigender Gatespannung in erster Näherung quadratisch an. Im Idealfall nehmen alle Ladungsträger am Stromtransport teil und der Stromfluss eines Transistors würde bei angelegter Drainspannung direkt steil ansteigen, sobald die Gatespannung erhöht wird. In dieser Betrachtung kann jeder Ladungsträger den Kanal passieren, da keine Fallen im Material existieren. Dies ist in der Realität jedoch nicht der Fall und in jedem System liegt eine endliche Anzahl an Fallen vor. Liegen diese Fallenzustände energetisch tiefer als die Tail-States der DOS müssen zuerst die Fallen gefüllt werden, bevor die injizierten Ladungsträger sukzessive die DOS füllen können. Erst nachdem das Fermi-Niveau energetisch über den Fallenzuständen liegt und somit die vorhandenen Fallenzustände besetzt sind, können die Ladungsträger, wie in Abschnitt 2.1.2 diskutiert, mit wesentlich höherer Beweglichkeit am Transport teilnehmen und den Kanal durchqueren. Mathematisch lassen sich die unbeweglichen Ladungsträger, die sich in Fallenzuständen befinden, durch einen Korrekturterm beschreiben. Dazu wird die Gatespannung um die Schwellspannung V_{th} korrigiert. Ist die Gatespannung kleiner als die Schwellspannung, werden zunächst die Fallenzustände gefüllt und es befinden sich keine beweglichen Ladungsträger im System. Übersteigt die Gatespannung die Schwellspannung, sind die Fallenzustände besetzt und die injizierten Ladungsträger haben eine wesentlich höhere Beweglichkeit im System. Durch die Korrektur der Gatespannung um die Schwellspannung lässt sich Gleichung 2.15 zu Gleichung 2.16 erweitern.

$$I_D = \begin{cases} \frac{W \cdot C_A}{L} \cdot \mu \cdot ([V_G - V_{th}] - \frac{1}{2}V_D) \cdot V_D, & \text{für } |V_D| < |V_G| \\ \frac{W \cdot C_A}{2L} \cdot \mu \cdot (V_G - V_{th})^2, & \text{für } |V_D| \geq |V_G| \end{cases} \quad (2.16)$$

Neben vorhandenen Fallenzuständen, die gefüllt werden müssen, können sich schon bewegliche Ladungsträger im Kanal befinden z.B. durch eine Dotierung des Systems und der Transistor liefert bei 0V Gatespannung bereits einen Strom. In diesem Fall wird die Gatespannung ebenfalls um die Schwellspannung korrigiert, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen. Somit lassen sich

im Bezug auf V_{th} drei Fälle unterscheiden: Keine Fallen im System ($V_{th} = 0$) oder vorhandene Loch- ($V_{th} < 0$) bzw. Elektronenfallen ($V_{th} > 0$). Diese Zusammenhänge und die Bedeutung der Schwellspannung sind in Abbildung 2.10d verdeutlicht. Die drei Kennlinien besitzen die gleiche Form und sind nur entlang der Gatespannungsachse verschoben. Der Anstieg des Drainstroms der mittleren Kurve beginnt bei 0 V, die linke Kurve enthält geladene Lochfallen und ist relativ zur mittleren Kurve zu kleineren Gatespannungen verschoben. Die rechte Kurve enthält geladene Elektronenfallen und ist zu positiveren Gatespannungen verschoben. Die Gründe für diese Verschiebungen lassen sich auf eine endliche Menge an Ladung im Kanal zurückführen, die bereits bei $V_G = 0$ V vorhanden ist. Befinden sich geladene Elektronenfallen oder Löcher im Sinne einer p-Dotierung bereits im Kanal, so ergibt sich eine positive Schwellspannung und die Transferkennlinie verschiebt sich zu positiveren Gatespannungen. Beim Vorhandensein von geladenen Lochfallen oder einer n-Dotierung verschiebt sich die Transferkennlinie zu negativeren Gatespannungen und es liegt eine negative Schwellspannung vor. Sowohl die Schwellspannung als auch die Beweglichkeit der Bauteile können aus den Transferkennlinien bestimmt werden. Dazu wird die Wurzel des Drainstroms als Funktion der Gatespannung aufgetragen und eine Ausgleichsgerade an den Bereich der Sättigung angelegt. Nach Gleichung 2.16 entspricht der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden der Schwellspannung. Aus der Steigung m dieser Ausgleichsgeraden lässt sich durch Umformen von Gleichung 2.16 mit Hilfe von Gleichung 2.17 die Ladungsträgerbeweglichkeit in Sättigung bestimmen. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 2.10c verdeutlicht.

$$\mu = \frac{2L}{WC} \cdot m^2 \quad (2.17)$$

Es sei hier erneut darauf hingewiesen, dass die Beweglichkeit nicht als Materialkonstante betrachtet werden kann, sondern abhängig ist von mehreren Faktoren, wie zum Beispiel der Ladungsträgerdichte, der Temperatur oder dem elektrischen Feld (vergleiche Abschnitt 2.1.2). Somit ist es von Bedeutung, dass die Extraktion der Beweglichkeiten und der Schwellspannungen aus den Transferkennlinien immer bei den gleichen, effektiven Ladungsträgerdichten und bei den gleichen Temperaturen erfolgt. Damit bleibt eine Vergleichbarkeit der extrahierten Bauteilkennwerte gewährleistet; die Absolutwerte der Beweglichkeiten sind in dieser Arbeit nicht von Relevanz. Zur Vollständigkeit soll abschließend noch ein Modell vorgestellt werden, das die Abhängigkeiten der Beweglichkeit von weiteren Faktoren mathematisch berücksichtigt: Das Vissenberg-Matters-Modell [59]. In dem Modell von Vissenberg und Matters wird eine exponentielle DOS mit einer energetischen Breite von $\sigma_0 = k_B T_0$ angenommen. Die Beweglichkeit ist in diesem Modell ebenfalls über einen Arrhenius-Term temperaturabhängig. Zusätzlich zur Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ergibt sich in diesem Modell eine Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte nach Gleichung 2.18a [72].

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(\frac{V_G - V_{th}}{V_a} \right)^\gamma \quad (2.18a)$$

$$\gamma = \frac{2T_0}{T} - 2 \quad (2.18b)$$

Hierbei sind μ_0 , V_a und γ Parameter zur Beschreibung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Unordnung des Systems. Aus Gleichung 2.18a geht hervor, dass die Beweglichkeit abhängig ist von der Temperatur, der Breite der DOS und der zugehörigen Besetzungsdichte.

2.3 Literaturüberblick und Motivation der Arbeit

Vor der Darstellung und der Diskussion der Ergebnisse soll an dieser Stelle ein kurzer Überblick zu bereits aus der Literatur bekannten Instabilitäten in P3HT bzw. P3HT-basierten Bauteilen gegeben werden. Wie bereits in Abschnitt 1 angemerkt, zeigten Abdou *et al.*, dass Sauerstoff mit P3HT einen Komplex ausbilden kann und dass sich dieser Komplex durch den Ladungstransfer eines Elektrons einfach negativ laden lässt [29, 30]. Die auf dem Sauerstoff-P3HT-Komplex eingefangene negative Ladung wird durch ein positiv geladenes Loch kompensiert und das Gesamtsystem ist p-dotiert. Die p-Dotierung erhöht die Leitfähigkeit des Systems [29]. Hier konnte bereits an verschiedenen Bauteilen gezeigt werden, dass sich durch die Dotierung die Flachbandspannung und die Gesamtkapazität von MIS-Dioden ändern [73, 74] bzw. dass Schwellspannungsverschiebungen und Änderungen in den gemessenen Strömen von Feldeffekttransistoren auftreten [30, 75]. Vor dieser Dissertation war noch unklar, in welchen Zeitskalen diese Änderungen in den Bauteilen stabil erhalten bleiben. An diesem Punkt setzt die vorliegende Dissertation an mit dem Ziel, die zeitlichen Entwicklungen aller beteiligter Prozesse aufzuklären.

Es konnte bereits demonstriert werden, dass sich die Bauteileigenschaften der MIS-Dioden und der Transistoren nur in Verarmung unter gleichzeitiger Bestrahlung der Bauteile mit Wellenlängen im Bereich der Fundamentalabsorption von P3HT ändern [50, 74]. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.11a dargestellt: Die Transistoren zeigen im Betrieb in Dunkelheit sowohl in Lochakkumulation als auch in Verarmung keine merklichen Änderungen in ihren Eigenschaften und somit stabiles Verhalten (1). Erfolgt allerdings eine Bestrahlung der Bauteile im Betrieb, so ändern sich die Strom-Spannungs-Charakteristika beim Erreichen der Verarmungsspannung deutlich (2, 3). Bei dieser Bauteilbehandlung (Betrieb in Verarmung bei gleichzeitiger Beleuchtung mit Weißlicht) verhalten sich die Bauteile instabil, da sich ihre Eigenschaften und Kennwerte stark vom Ausgangszustand unterscheiden. Auf eine optische Bestrahlung der organischen Materialien mit Wellenlängen im UV-Bereich wird in dieser Arbeit bewusst verzichtet, da aus zahlreichen

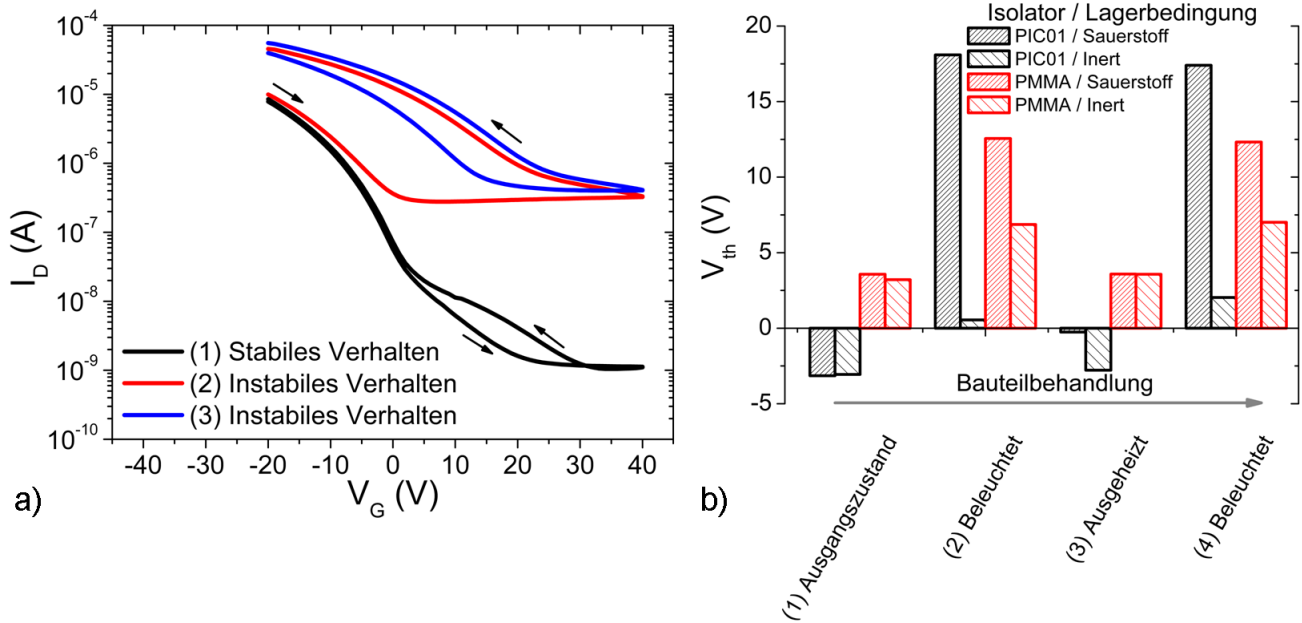


Abbildung 2.11: a) Beispielhafte Transferkennlinienschar zur Verdeutlichung von stabilem und instabilem Verhalten der organischen Feldeffekttransistoren. Alle Kennlinien wurden an dem gleichen organischen Feldeffekttransistor mit einem W/L von 5000/5 bei $V_D = -20$ V gemessen. In Dunkelheit bzw. nach einer Lagerung an einer sauerstofffreien Umgebung zeigen die Transistoren stabiles Verhalten (1). Hin- und Rücklauf zeigen keine Änderungen oder merkbare Hysteresen auf. Werden die Transistoren einer sauerstoffhaltigen Umgebung ausgesetzt und während der Charakterisierung beleuchtet bilden sich Instabilitäten in den Bauteilcharakteristika aus (2, 3). Die Bauteilinstabilitäten äußern sich in einer deutlichen Erhöhung der On- und Off-Ströme sowie in einer Verschiebung der Schwellspannung [50]. b) Schwellspannungen unterschiedlicher Transistoren mit einem W/L von 5000/5 als Funktion der Bauteilbehandlung in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen und den verwendeten Isolatoren. Die Schwellspannungsverschiebung tritt unabhängig vom verwendeten Isolator auf und kann durch eine Auslagerung an inertten Bedingungen reduziert werden (2). Die Instabilität lässt sich durch einen Heizschritt wieder entfernen (3) und anschließend reversibel wieder herstellen (4).

Literaturquellen bereits bekannt ist, dass unter UV-Bestrahlung irreversible Änderungen in den organischen Materialien hervorgerufen werden [23, 25–28]. Die in Abbildung 2.11a induzierten Änderungen sind nicht auf dauerhafte Schädigungen der Bauteile zurückzuführen, sondern lassen sich reversibel entfernen und wieder erzeugen. Dies ist in Abbildung 2.11b anhand der Schwellspannungen der Transistoren gezeigt. Nach der Bestrahlung in Verarmung verschiebt sich die Schwellspannung der Bauteile deutlich zu positiveren Werten. Bei erhöhten Temperaturen lassen sich die Bauteilinstabilitäten innerhalb kurzer Zeit wieder entfernen (3) und reversibel durch eine erneute Bestrahlung in Verarmung wieder erzeugen (4). In dieser Dissertation soll die zeitliche Entwicklung der erzeugten Instabilität und deren Ursache als Funktion der Temperatur bzw. der äußeren Bedingungen (Sauerstoffgehalt, Luftfeuchtigkeit) analysiert und diskutiert werden.

Es ist zwar bereits bekannt, dass die Änderungen in den Bauteilen durch den Einsatz von Polymerblends mit reduziertem P3HT-Gehalt als aktive Schicht [76, 77] oder durch eine Verkapselung mit einer licht- und sauerstoffundurchlässigen Barrierschicht reduziert werden können [65]; aber da die Änderungen auch hier nicht vollständig ausgeschlossen werden können, bleiben die generellen Bauteileigenschaften und die zugrunde liegenden Prozesse von zentraler Bedeutung. Im Folgenden werden zunächst die Eigenschaften und Stabilitäten der verwendeten Materialien bzw. Bauteile mit Standardmethoden charakterisiert und mit bekannten Literaturquellen verglichen. Im Anschluss wird demonstriert, welche äußeren Bedingungen und Zustände im elektrischen Betrieb zur Erzeugung der Instabilität in den Bauteilen führen. Danach werden zunächst die Zeitskalen zur Erzeugung des P3HT-O₂-Komplexes und die Kinetik der elektrischen Besetzung des Komplexes untersucht. Abschließend wird sowohl das Entfernen der Komplexe als auch die elektrische Entleerung der sauerstoffinduzierten Zustände analysiert und alle Ergebnisse werden modellhaft zu einem Gesamtbild zusammengefügt.

3 Experimentelle Grundlagen

In dem folgenden Kapitel werden die experimentellen Grundlagen zu der vorliegenden Dissertation erläutert. Zu Beginn werden die verwendeten Materialien und ihre für diese Arbeit relevanten Eigenschaften vorgestellt. Danach werden die nötigen Prozessschritte zur Herstellung der Bauteile und die resultierenden Geometrien der Proben erklärt. Hier sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass im Rahmen des *MaDriX*-Projektes (BMBF-Förderkennzeichen: 01B|0701A) in dieser Dissertation zum Großteil Bauteile charakterisiert werden, deren genaue Prozessierung vertraulich behandelt werden muss [78]. Diese Bauteile wurden von der *PolyIC GmbH & Co. KG* in Fürth prozessiert. Im Falle dieser Bauteile können nur die Geometrie und die messbaren Materialeigenschaften dargestellt werden. Allerdings wurden im Rahmen dieser Arbeit vergleichbare Bauteile hergestellt, deren Prozessierung als Referenz dienen soll. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die durchgeführten Charakterisierungsmethodiken und die eingesetzten Messgeräte vorgestellt.

3.1 Verwendete Materialien

3.1.1 Polyethylenterephthalat

Der Grundbaustein eines jeden Bauteils ist das Substrat, auf dem das Bauteil hergestellt wird. Die von *PolyIC* bezogenen Bauteile sind auf einer Polyethylenterephthalat-Folie (PET-Folie) prozessiert. PET ist ein kostengünstiges Standardmaterial und begegnet uns vielerorts im Alltag, sei es als Flasche, Joghurtbecher, Verpackung, Kunststofffaser oder Folie. Die Gründe für die breiten Anwendungsbereiche von PET sind unter anderem die thermische, mechanische und chemische Stabilität, die Unlöslichkeit in Wasser in Kombination mit der geringen Wasseraufnahme, die geringe Dichte des Materials und die elektrisch isolierenden Eigenschaften [79, 80]. Die Glas-temperatur T_G von PET liegt je nach mechanischer und thermischer Behandlung im Bereich von 65-90 °C [81–83] und die thermische Dauerbelastbarkeit liegt bei über 100 °C [80]. In Abbildung 3.1a ist die chemische Strukturformel von PET dargestellt. Im Falle der hier verwendeten Bauteile ist die PET-Folie mit Hilfe einer Adhäsionsfolie auf ein Glassubstrat aufgebracht. Die Referenz-Bauteile wurden sowohl auf PET- als auch auf Glassubstraten prozessiert. Allerdings ist bei den selbst prozessierten Bauteilen die Ausbeute an funktionsfähigen Transistoren auf Glassubstraten deutlich höher als auf PET-Substraten. Dies wurde unter anderem in einer bereits abgeschlossenen Diplomarbeit untersucht [84].

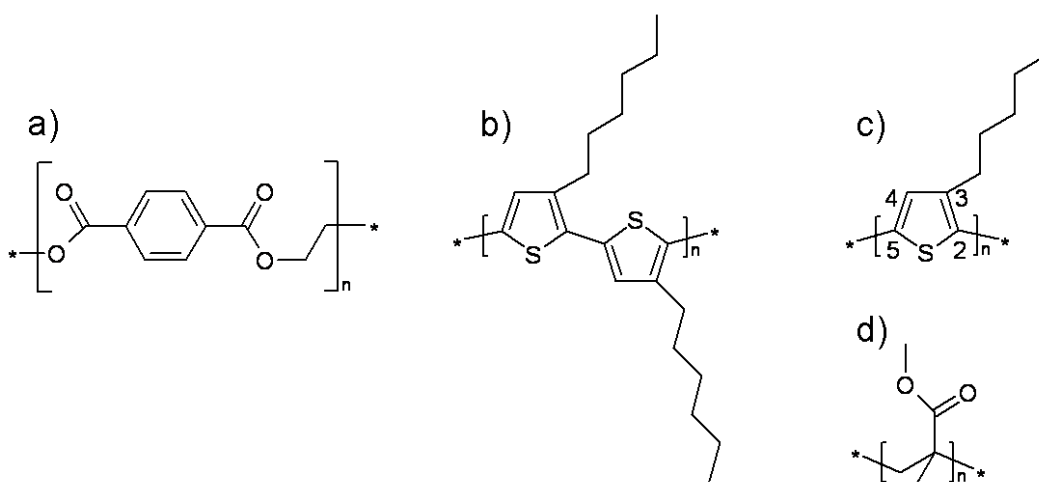


Abbildung 3.1: Chemische Strukturformeln von a) PET, b) P3HT (regioregular), c) P3HT mit der Konfiguration „2-5“, d) PMMA.

3.1.2 Kontaktmetall

Als Kontaktmetall kommt ausschließlich Gold (Au) der Firma *Chempur* zum Einsatz. Gold hat je nach Abscheidung und Behandlung eine Austrittsarbeit von 4,7-5,3 eV [43, 85–91] und ist damit gut an das HOMO von P3HT bei 4,8-5,2 eV angepasst [34, 90–92]. Dadurch ist eine gute Ladungsträgerinjektion von Gold in P3HT gewährleistet und experimentell wird meist ohm'sches Verhalten beobachtet [93]. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 3.2 skizziert. Im Falle der Referenzbauteile auf den Glassubstraten werden unter dem Gold zusätzliche Kontaktpads aus Aluminium (Al) von der Firma *Chempur* verwendet. Diese dienen einzig einer stabileren Kontaktierung der Bauteile und die Kontaktpads befinden sich weit entfernt vom Kanal. Die hierzu verwendete Geometrie ist in Abschnitt 3.2 dargestellt. Al hat eine Austrittsarbeit von 3,4-4,3 eV [34, 91, 94]. Die Abscheidung der Metalle erfolgt in einem Hochvakuumssystem der Firma *Balzars*. Der Druck in der Abscheidekammer liegt bei $2\text{-}6 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Abscheidung erfolgt durch thermisches Verdampfen des Materials aus resistiv geheizten Quellen. Die Bauteilgeometrien werden durch den Einsatz von Schattenmasken definiert und werden unter Abschnitt 3.2 genauer beschrieben. Für weiterführende Details zu dem Hochvakuumssystem oder den Schattenmasken sei auf bereits veröffentlichte Dissertationen der letzten Jahre verwiesen [43, 95–98].

3.1.3 Poly(3-hexylthiophen)

Als organischer Halbleiter kommt in allen Bauteilen P3HT zum Einsatz. P3HT ist ein bereits intensiv untersuchter Lochleiter mit einer Dielektrizitätskonstanten zwischen 2,0 und 3,2 [99, 100] und einer der höchsten Feldeffektbeweglichkeiten für Polymere von $0,001 - 0,24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [33, 101–103]. P3HT-basierte n-Typ Feldeffekttransistoren konnten bis dato nicht realisiert

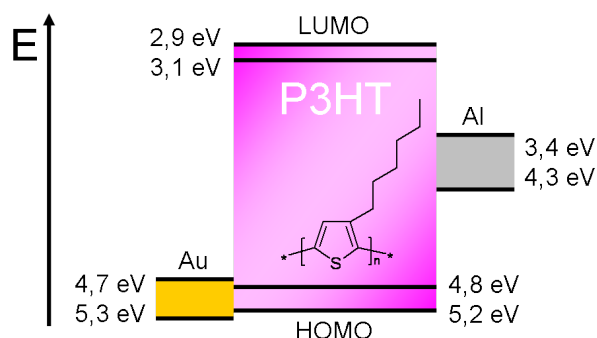


Abbildung 3.2: Die Austrittsarbeiten von Au und Al im Verhältnis zu den HOMO- und LUMO-Lagen von P3HT. Alle Werte sind in relativem Bezug zum Vakuum-Niveau.

werden. Die Beweglichkeit der Elektronen im Volumen liegt unter $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [104] und die Beweglichkeit der Löcher im Volumen bei vergleichsweise geringer Ladungsträgerdichte ($10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), die typisch sind in Dioden, liegt bei $10^{-6} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [33, 105]. Die hohen Feldeffektbeweglichkeiten der Löcher in P3HT lassen sich auf die hohe Ordnung des Polymersystems nach dem Aufschleudern zurückführen [106]. Ein sehr wichtiger Faktor für die sich ausbildende Ordnung und die damit zusammenhängende hohe Beweglichkeit ist die Regioregularität von P3HT [105, 107, 108]. Bei einer vollständig regioregularen Anordnung liegt eine 2-5- oder „Head-Tail“-Konfiguration der polymerisierten Thiophenringe vor. Diese 2-5-Konfiguration ist in Abbildung 3.1c dargestellt. Im Gegensatz hierzu steht die Regiorandom-Anordnung der Seitenketten von P3HT, bei der sich 2-5-, 5-5- („Tail-Tail“) oder 2-2- („Head-Head“) Konfigurationen über die Polymerkette statistisch abwechseln. Durch diese statistische Anordnung der Seitenketten ist die sterische Wechselwirkung im Gesamtsystem erhöht und die Schichtbildung erfolgt mit reduzierter Ordnung. Die regioregulare Anordnung ist in Abbildung 3.1b verdeutlicht. Je höher die Regioregularität des Materials ist, desto höher ist die Ordnung des Systems und umso größer ist die resultierende Beweglichkeit der Ladungsträger im System. Aufgrund der hohen Beweglichkeit existiert aktuelles Forschungsinteresse, P3HT als Halbleitermaterial für die bereits erwähnten RFID-Tags einzusetzen [21, 22]. Das hier verwendete P3HT besitzt eine Regioregularität im Bereich von 95 % und wurde von der Firma BASF bezogen. Die energetische Lage des LUMO-Zustands von P3HT ist bei 2,9-3,1 eV [34, 90] und das HOMO liegt bei 4,8-5,2 eV [34, 90, 91]. Daraus ergibt sich eine optische Energielücke von 1,9-2,2 eV [34, 46]. Aufgrund der Energielücke im roten Spektralbereich in Kombination mit der hohen Beweglichkeit für Löcher ist P3HT ebenfalls Gegenstand aktueller Forschung als Absorber-Material in Kombination mit Fullerenen wie (6,6)-Phenyl-C61-Butyricacidmethylester (PCBM) für photovoltaische Anwendungen [34]. In diesem Zusammenhang wird P3HT als Lochleiter und PCBM als Elektronenleiter eingesetzt. Allerdings beträgt die Lebensdauer von Exzitonen in P3HT weniger als eine Nanosekunde [46, 51, 109, 110] und ein Ziel der aktuellen Forschung ist deshalb eine effektive Trennung der Exzitonen durch eine optimale Blend-Struktur von Loch- und Elektronenleiter [111–113]. Neben seinen hohen Beweglichkeiten und seinen optischen Eigenschaften gibt es weitere Gründe für das

große Forschungsinteresse an P3HT. Aufgrund seiner guten Löslichkeit in Toluol, Chloroform und weiteren organischen Lösemitteln [72, 100] lässt sich P3HT in einem Roll-to-Roll-Prozess schnell und großflächig auf flexiblen Substraten wie PET abscheiden [17–19]. Die Prozesstemperaturen liegen hierbei unterhalb von 200 °C. Durch solch ein Verfahren kann in einem kontinuierlichen Prozess ein hoher Durchsatz an Bauteilen bei geringen Kosten erzielt werden.

3.1.4 Polymethylmethacrylat

Als Dielektrikum auf Polymerbasis wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) 7N von *Degussa* verwendet. PMMA dient als Isolator und besitzt eine Dielektrizitätskonstante von 3,5-4,0 [88, 114]. Die Energielücke von PMMA liegt bei 4,8 eV, die Austrittsarbeit ist 5,0-5,2 eV und das Ionisationspotential beträgt 8,1-8,3 eV [115]. Aus der Differenz von Ionisationspotential und Energielücke lässt sich die Elektronenaffinität zu 3,3-3,5 eV abschätzen. In erster Näherung entspricht die Differenz von Vakuum-Niveau und Elektronenaffinität der energetischen Lage des LUMO und die Differenz von Vakuum-Niveau und Ionisationspotential der energetischen Lage des HOMO. Das verwendete Lösemittel für PMMA war Butylacetat. Die Verwendung von Butylacetat ermöglicht die Abscheidung einer isolierenden PMMA-Schicht auf P3HT, ohne dabei P3HT anzulösen, da P3HT zwar in Toluol, aber nicht in Butylacetat löslich ist. Zusätzlich zu den Bauteilen mit PMMA wurden Bauteile mit einem nicht weiter definierten Isolator von der Firma *PolyIC* charakterisiert. Dieser Isolator wurde von *PolyIC* entwickelt und wird im Folgenden mit PIC01 bezeichnet. Die Zusammensetzung von PIC01 wird in dieser Arbeit vertraulich behandelt und PMMA dient als vergleichbare Referenz zu PIC01. Die Strukturformel von PMMA ist in Abbildung 3.1d dargestellt.

3.2 Herstellung und Geometrie der Bauteile

Im Folgenden wird die Prozessierung der Referenzbauteile erläutert. Die Prozessierung begann mit der Reinigung der Substrate, gefolgt vom Strukturieren der Source- und Drain-Kontakte. Danach wurden zuerst der organische Halbleiter und als nächstes der organische Isolator aufgeschleudert. Im letzten Schritt wurde das Bauteil mit dem Gate-Kontakt vervollständigt. Die fertigen Bauteile in Top-Gate Bottom-Contact Geometrie sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Die unterschiedlichen Geometrien der Referenzbauteile und der Bauteile von *PolyIC* sind in Abbildung 3.3 skizziert. In beiden Fällen wurden die Bauteile in Top-Gate Bottom-Contact Geometrie hergestellt. Der Hauptunterschied liegt in den Geometrien der Kontaktstege von S bzw. D zu der Kanalstruktur. Die Bauteile von *PolyIC* besitzen sehr dünne Kontaktstege. Durch die dünneren Kontaktstege wird die Wahrscheinlichkeit von Leckströmen zum Gate und von Kurzschlüssen deutlich reduziert. Die Referenzbauteile besitzen ein W/L von 500 μm zu 30 bzw. 5 μm . Die

Bauteile von *PolyIC* besitzen ein W/L von $5000\text{ }\mu\text{m}$ zu $5\text{ }\mu\text{m}$. Dieses größere Verhältnis von W/L wird durch eine fingerartige Struktur des Kanals ermöglicht, welche in Abbildung 3.5d vergrößert dargestellt ist. Zusätzlich zu den Transistorstrukturen wurden von *PolyIC* auch MIM- und MIS-Dioden gefertigt. Die Prozessierung erfolgte analog zu den Transistorstrukturen mit einem anderen Maskensystem zur Prozessierung der Bottom- und Top-Elektroden mit unterschiedlichen Flächen ($0,5\text{ mm}^2$, 1 mm^2 , 2 mm^2 , 3 mm^2). Die Fläche der Kontaktpads aller *PolyIC*-Bauteile beträgt 1 mm^2 . Eine MIS-Diode mit einer Elektrodenfläche von 3 mm^2 ist beispielhaft in Abbildung 3.5c dargestellt.

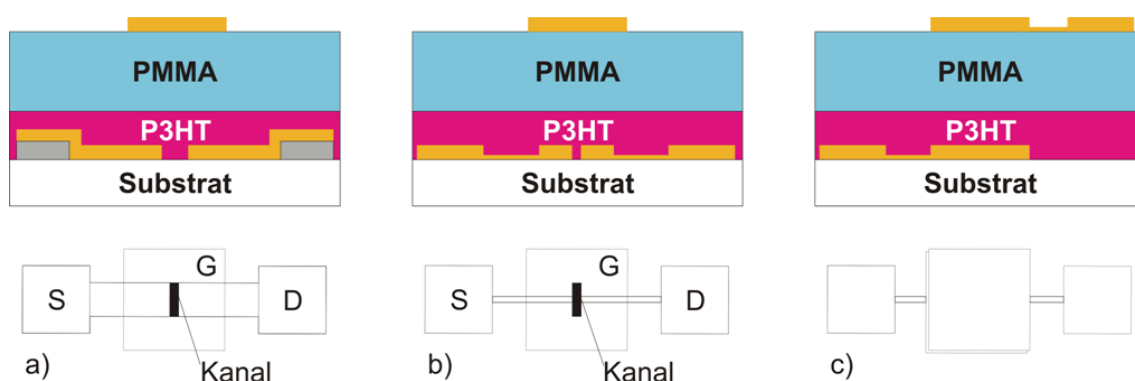


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Geometrien der Referenzbauteile und der Bauteile von *PolyIC*. Als farbige Darstellung in der Seitenansicht skizziert und darunter in der Draufsicht. Die Kontakte Source (S), Drain (D) und Gate (G) sind in der Skizze beschriftet. Die Kanalstruktur befindet sich zwischen den S-D-Kontakten. a) Referenzbauteil in Top-Gate Geometrie, b) Bauteil von *PolyIC* in Top-Gate Geometrie, c) MIS-Diode von *PolyIC*. Das linke Kontaktpad führt zur Bottom-Elektrode und das rechte Kontaktpad führt zur Top-Elektrode. Die mittleren Elektroden bilden die eigentliche Kapazität aus und können mit unterschiedlichen Flächen prozessiert werden. Die MIM-Dioden, hier nicht explizit dargestellt, sind identisch zu den MIS-Dioden prozessiert. Einziger Unterschied ist die fehlende Halbleiterschicht.

3.2.1 Präparation der Substrate

Im ersten Schritt wurden Glassubstrate aus handelsüblichem Fensterglas in Teilstücke mit den Abmessungen $17,5\text{ mm}$ mal $24,0\text{ mm}$ zugeschnitten. Die Substrate wurden mit deionisiertem (DI) Wasser abgespült, mit Stickstoff trocken geblasen und in einer alkalischen Lösung (5 % Deconex in DI-Wasser) für 15 min bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Ultraschallbad gereinigt. Danach wurden die Substrate erneut mit Stickstoff trocken geblasen und für weitere 15 min bei $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ in DI-Wasser im Ultraschallbad gesäubert. Zuletzt wurden die gereinigten Substrate mit Stickstoff trocken geblasen. Bei der Verwendung von PET-Substraten wurden diese zuerst mit DI-Wasser abgespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Danach wurden die Substrate mit Aceton und einem Reinraumtuch vorsichtig gereinigt, mit Stickstoff trocken geblasen und erneut mit Aceton abgespült. Nach einem erneuten Trocknungsschritt wurden die gereinigten Folien mit Hilfe einer Adhäsionsfolie auf ein gereinigtes

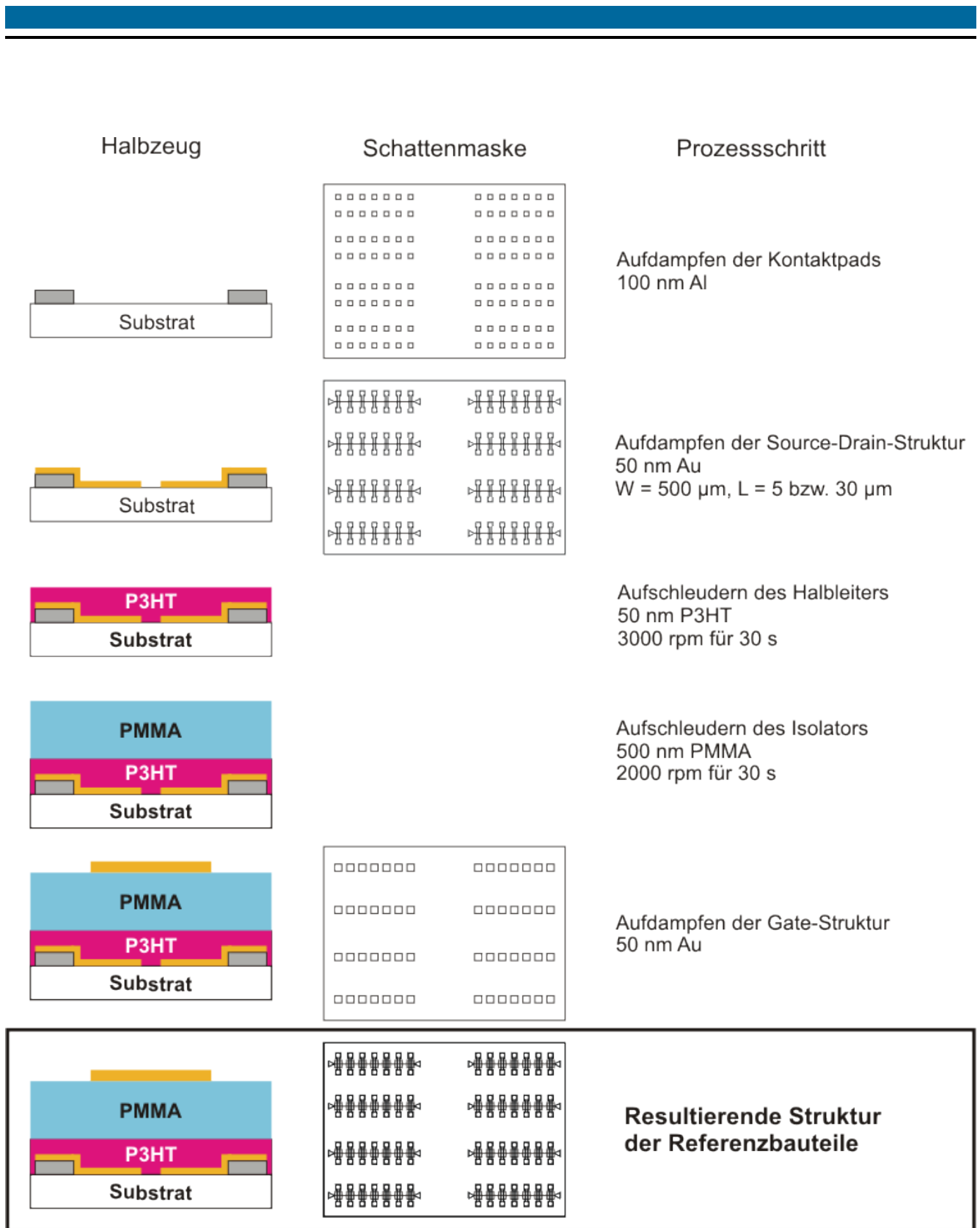


Abbildung 3.4: Die Schichtstrukturen der realisierten Halbzeuge, die verwendeten Schattenmasken und die dazugehörigen Prozessschritte. Zur Definition der Kanalstruktur werden Glasfasern mit einem Durchmesser von 30 µm bzw. Carbonfasern mit einem Durchmesser von 5 µm auf der Schattenmaske befestigt. Die resultierende Geometrie der Referenzbauteile ist ein Top-Gate Bottom-Contact Transistor.

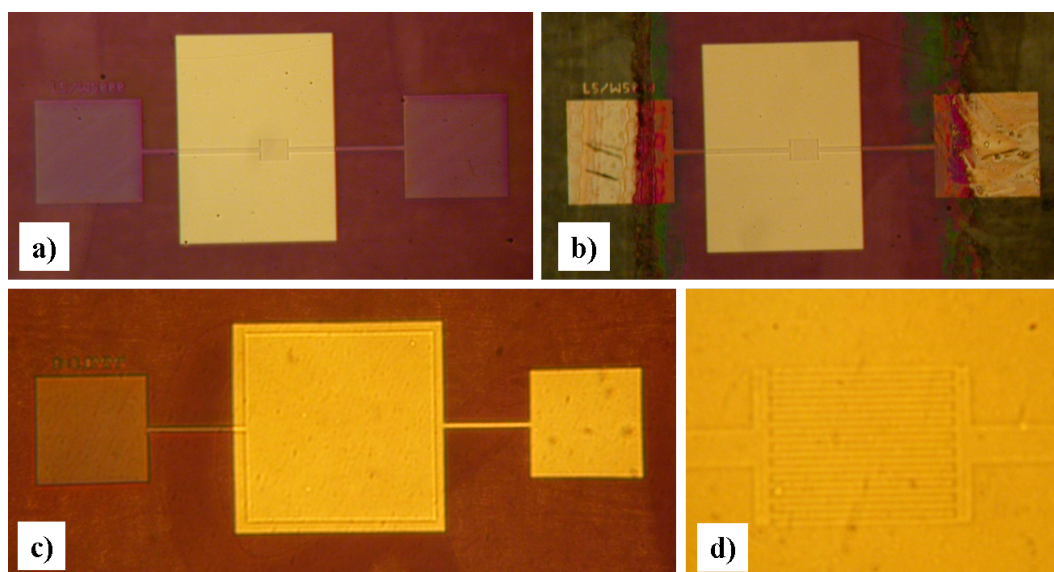


Abbildung 3.5: Zur einfacheren Kontaktierung der Bauteile werden die organischen Schichten über den Kontaktpads der S-D-Kontakte mit Toluol entfernt. a) *PolyIC*-Transistor direkt nach der Prozessierung, b) *PolyIC*-Transistor, nachdem die S-D-Kontakte mit Toluol freigelegt wurden. Dadurch zeigen diese im äußeren Bereich einen metallischen Glanz, c) *PolyIC*-MIS-Diode ohne freigewischte Kontakte mit Elektrodenflächen von 3 mm^2 . Das linke Kontaktpad für die Bottom-Elektrode erscheint deutlich dunkler, da sich hier eine noch nicht entfernte P3HT-Schicht auf dem Au-Kontakt befindet. d) Vergrößerung der fingerartigen Kanalstruktur mit einem W/L von 1000.

Glassubstrat aufgebracht und anschließend wurden die Substrate in die mit Stickstoff gefüllte Glovebox transferiert.

3.2.2 Präparation der organischen Feldeffekttransistoren

Innerhalb der Glovebox wurden die Substrate gemeinsam mit den gewünschten Schattenmasken in einen Probenhalter eingebaut und für die Metallabscheidung präpariert. Zur Kanaldefinition auf den blanken Substraten wurde die in Abbildung 3.4 dargestellte Schattenmaske verwendet. Im ersten Schritt wurden 100 nm Al als Kontaktpads abgeschieden. Danach wurden $30\text{-}50 \text{ nm}$ Au als Source- und Drain-Kontakt auf das Substrat aufgebracht. Die Rate zum Abscheiden der Metalle betrug 3 Å/s . Sowohl die Rate als auch die resultierende Schichtdicke wurde in situ mit Schwingquarzen innerhalb der Kammer gemessen. Nach der Strukturierung des Transistorkanals wurden die Substrate zurück in die stickstoffgefüllte Glovebox transferiert. Dort wurden mit Hilfe einer Lackschleuder (engl.: Spincoater) die organischen Schichten auf das Substrat aufgebracht. Zuerst wurde als organischer Halbleiter eine P3HT-Schicht aufgeschleudert. Dies erfolgte aus einer Toluol-Lösung mit $1,5 \text{ Gew.-%}$ P3HT bei 3000 rpm für 30 s . Danach wurde das Halbzeug für 15 min bei 150°C ausgeheizt. Daraus ergab sich eine Schichtdicke von $40\text{-}50 \text{ nm}$. Auf die P3HT-Schicht wurde eine isolierende PMMA-Schicht aufgebracht. Hierzu wurde eine Butylacetat-Lösung mit 8 Gew.-% PMMA verwendet und das Spincoating erfolgte

mit 2000 rpm für 30 s. Daraufhin wurde das Halbzeug für 15 min bei 110 °C ausgeheizt. Die resultierende Schichtdicke betrug etwa 500 nm. Die beiden Heizschritte dienen einerseits dem Entfernen von Lösemittelresten und sorgen andererseits für eine höhere Ordnung in den Organiken. Bei identischen Prozessparametern beim Aufschleudern der organischen Schichten variiert die Schichtdicke in der Regel im Bereich von 10 %. Nach dem Aufschleudern der Organiken wurden die Halbzeuge wieder für die Abscheidung der Au-Gates präpariert und in das Hochvakuumsystem transferiert. Nachdem die Halbzeuge mit dem organischen Halbleiter und Isolator beschichtet worden sind, erfolgte die Strukturierung der Gate-Kontakte mit Hilfe einer weiteren Schattenmaske. Dazu wurden 30-50 nm Au abschließend auf das Halbzeug abgeschieden. Nach dem Aufbringen der Gate-Kontakte war die Prozessierung der Bauteile abgeschlossen und die Bauteile wurden zur Charakterisierung erneut in eine stickstoffgefüllte Glovebox transferiert. Der gesamte Strukturierungsprozess ist in Abbildung 3.4 skizziert.

3.3 Experimentelle Methoden

3.3.1 Bestimmung der Schichtdicke

Nach der Strukturierung der Metallelektroden bzw. der Prozessierung der organischen Schichten wurden die Schichtdicken standardmäßig mit einem Dektak IIA bzw. einem Dektak 8000 Profilometer der Firma *Veeco* bestimmt. Da die Auflagekraft der Messspitze die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung von weichen Polymeren einschränken kann, werden die Schichtdicken zusätzlich optisch mit einem Spektralellipsometer SE850 von *Sentech* und einem 3D Standalone AFM Rasterkraftmikroskop von *Asylum Research* im non-contact Modus kontrolliert.

3.3.2 Optische Spektroskopie

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften wurden fünf unterschiedliche Messaufbauten verwendet. Die Transmissionsmessungen wurden an einem UV/VIS/NIR Spektrometer Lambda 900 von *Perkin Elmer* durchgeführt. Die Messungen der Fluoreszenz der verwendeten Materialien erfolgten an einem Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer der Firma *Varian*. Die Emissionsspektren der eingesetzten Lichtquellen wurden mit einem Maya 2000 Pro Deep-UV Spektrometer der Firma *Ocean Optics* aufgenommen. Die Versuche zur Messung der Elektrolumineszenz der Bauteile erfolgten mit Hilfe einer PI-MAX CCD-Kamera der Firma *Roper Scientific* und einem Acton SP2300i Monochromator. Die Photonen wurden über ein Glasfaserbündel der Firma *Electrotec* mit einem Durchmesser von 8 mm aus der Glovebox ausgekoppelt. Die Details des Aufbaus zur Bestimmung der Elektrolumineszenz sind in bereits publizierten Dissertationen diskutiert [43, 116]. Die verwendete Glasfaser kann ebenfalls zum Einkoppeln von Licht verwendet werden.

Das eingekoppelte Licht kann dann direkt zur Bestrahlung der verwendeten Bauteile genutzt werden. Hierbei wurde eine Xe-Hg Arc Lamp 66001 von *Oriel* und wahlweise ein Monochromator der Firma *Oriel* eingesetzt. Des Weiteren wurden unterschiedliche Infrarotdioden von *Roithner Lasertechnik GmbH* zur Bestrahlung der Bauteile verwendet (ELD-880-525, LED1050, LED1300, LED1550-03). Die Bestimmung der photoinduzierten Absorption (PIA) wurde mit Hilfe der Forschungsgruppe für organische Optoelektronik unter der Leitung von Dr. Frédéric Laquai am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

3.3.3 Thermische Charakterisierung

Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität sowie den Phasenübergängen der Materialien wurden an einem Differential Scanning Calorimeter DSC 200 F3 Maia der Firma *Netzsch* durchgeführt. Alle Messungen erfolgten mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre. Die verwendeten Probenhalter waren aus Aluminium. Aufgrund der limitierten Probenhaltergröße wurden die PMMA- und P3HT-Proben in Pulverform bzw. als Granulat und PET als kleine Folienzuschnitte im Mengenmaßstab von einigen Milligramm vermessen.

3.3.4 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung der Bauteile erfolgte innerhalb einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox. Die Wasserkonzentration innerhalb der Glovebox lag unter 1 ppm und die Sauerstoffkonzentration unterhalb von 7 ppm. Zur Kontaktierung der Bauteile befindet sich in der Glovebox eine Microwave Probe-Station der Firma *Cascade Microtech* und ein Hochleistungs-Auflichtmikroskop. Zur Untersuchung von spektralen Abhängigkeiten der Bauteileigenschaften und für eine bessere Bildgebung stehen zusätzlich vier Farbfilter (blau, grün, gelb, rot) für das Mikroskop zur Verfügung. Das Emissionsspektrum des Auflichtmikroskops, die Transmission der Filter und die integralen Intensitäten der Spektren sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

Die Elektroden der Bauteile können innerhalb der Glovebox mit den Probe-Nadeln kontaktiert werden, welche über Koaxial-Kabel nach außen geführt sind und dort angesteuert werden können. Mit vier unabhängigen SMUs (*engl.: Source measurement units*, Messquellen) können die Strom-Spannungs-Charakteristika der Bauteile bestimmt werden. Zur besseren Kontaktierung wurden die Kontaktpads vorsichtig mit einem Wattestäbchen und Toluol freigewischt. Dies ist in Abbildung 3.5 verdeutlicht. Andernfalls kann es aufgrund der Top-Gate Geometrie zu Kontaktwiderständen kommen, da die Probe-Nadeln die organischen Schichten nicht immer problemlos durchdringen können. Um vorhandene Lösemittelrückstände zu entfernen, wurden die freigewischten Bauteile bei 60 °C in einem Vakuumofen für 10 min behandelt. Die Messung der Transistorkennlinien erfolgte mit einem HP4155A Semiconductor Parameter Analyzer von

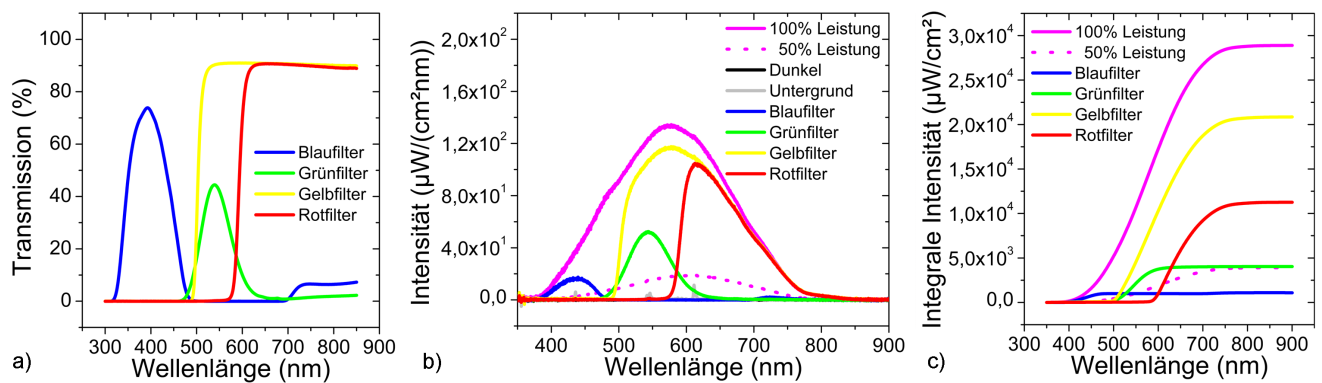


Abbildung 3.6: a) Transmissionsspektren der verwendeten Farbfilter. b) Absolute Intensität des Auflichtmikroskops. Das Spektrum wurde mit einem USB4000-Spektrometer von *Ocean Optics* gemessen und zeigt ein breites Emissionsspektrum zwischen 380 und 850 nm mit einem Maximum bei 575 nm. Durch den Einsatz der Farbfilter kann das Emissionsspektrum variiert werden und über die Leistung kann die emittierte Intensität eingestellt werden. c) Die integrale Intensität des Emissionsspektrums über die Wellenlänge liefert die Strahlungsdichte bezogen auf die Oberfläche des Korrektors mit einem Durchmesser von 3,9 mm. Für diese Arbeit werden die unterschiedlichen Spektren verwendet, um einen wellenlängenabhängigen Einfluss von optisch induzierbaren Bauteilinstabilitäten zu diskutieren.

Hewlett Packard bzw. *Agilent*. Die Impedanzmessungen wurden mit einem Impedance Analyzer 1260 der Firma *Solartron* durchgeführt. Die photographischen Aufnahmen der Schichten und Bauteile erfolgten innerhalb der Glovebox mit einer Coolpix 4500 von *Nikon* und einer XC10 von *Olympus*.

Teil I

Stabilität der verwendeten Materialien und Bauteile

In Teil I der vorliegenden Dissertation werden die relevanten Eigenschaften der verwendeten Materialien und der daraus realisierten Bauteile diskutiert. Zu Beginn werden die Untersuchungen zu der thermischen Stabilität und den optischen Eigenschaften der verwendeten Materialien vorgestellt. Die hier gefundenen Abhängigkeiten von Temperatur und optischer Bestrahlung spielen für die gewählten Messparameter der späteren elektrischen Charakterisierung eine entscheidende Rolle. So soll in diesem Teil gezeigt werden, unter welchen Bedingungen ein stabiler Bauteilbetrieb gewährleistet werden kann bzw. sich die Bauteileigenschaften reversibel verhalten. Ein solch reversibles Verhalten gewährt eine Vergleichbarkeit der Bauteile. Im Gegensatz dazu treten bei durch UV-Strahlung, Ozon oder thermisch induzierte Degradation irreversible Schädigungen des organischen Halbleitersystems auf, wie bereits in Kapitel 1 angesprochen.

Des Weiteren erfolgt eine elektrische Charakterisierung der hergestellten Bauteile in Abhängigkeit von den verwendeten Bauteilgeometrien mit Hilfe von Impedanzspektroskopie an MIM- und MIS-Dioden und durch die Bestimmung der Strom-Spannungs-Charakteristika von OFETs. Anschließend werden die Schwankungen in den elektrischen Eigenschaften von identisch prozessierten Transistoren einer Bauteilserie, die sich auf demselben Substrat befinden, dargestellt und erläutert. Durch die Kenntnis der statistischen Schwankungen können die Trends und Unterschiede der später diskutierten Ergebnisse in Bezug auf Änderungen in den Bauteilkennwerten eindeutig interpretiert werden. Nachdem in Teil I verdeutlicht wurde, unter welchen Bedingungen von einem stabilen Bauteilverhalten ausgegangen werden kann, wird Teil II auf den gewonnenen Kenntnissen aufbauend die experimentellen Bedingungen vorstellen, unter denen es zu deutlichen Änderungen im Bauteilverhalten im Betrieb kommt. Die induzierten Änderungen werden später auf die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und P3HT zurückgeführt.

4 Eigenschaften der verwendeten Materialien

In diesem Abschnitt werden die thermische Stabilität und die optischen Eigenschaften der verwendeten Materialien vorgestellt. Durch die Kenntnis der thermischen Stabilitäten können die experimentellen Parameter gezielt so gewählt werden, dass eine irreversible, thermisch induzierte Änderung der Bauteileigenschaften ausgeschlossen werden kann. Die Untersuchungen der optischen Eigenschaften der verwendeten Materialien geben Aufschluss über die in den Bauteilen ablaufenden Prozesse, die den gezielt erzeugten Bauteilinstabilitäten zugrundeliegen. So wird in Teil II gezeigt, dass sich die Bauteileigenschaften unter optischer Bestrahlung der Bauteile durch die obere Gold-Elektrode hindurch unter bestimmten Bedingungen deutlich ändern können.

4.1 Thermische Stabilität der organischen Materialien

In Abbildung 4.1a sind die differentiellen Kalorimetrie-Messungen dargestellt, die an den unterschiedlichen Organiken für Temperaturen zwischen -10°C und $+160^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wurden. Zur besseren Identifizierung von möglichen Phasenübergängen ist in Abbildung 4.1b zusätzlich die zweite Ableitung des Wärmeflusses abgebildet. Nur PMMA zeigt einen deutlichen Phasenübergang zweiter Ordnung zwischen 100 und 120°C . Dieses Signal ist auf den Glasübergang von PMMA bei etwa 110°C zurückzuführen [67]. Wird die Probe nach dem Aufschleudern von PMMA auf 110°C erhitzt und die Glasktemperatur überschritten, so werden Spannungen in der Schicht abgebaut und die Ordnung der Polymerketten kann sich ändern. Der Ablauf dieser Prozesse ändert die wesentlichen Eigenschaften der Schicht nicht.

P3HT zeigt im Wesentlichen keine ausgeprägten Phasenübergänge. Der theoretische Glasübergang zwischen -30°C [117] und 3°C [107] ist nicht identifizierbar. Dieser Temperaturbereich unterhalb von Raumtemperatur spielt auch im Wesentlichen für die Anwendung und die in dieser Arbeit durchgeführten Charakterisierungen der Bauteile keine entscheidende Rolle. Ab einer Temperatur von 170°C [117] beginnen amorphe Bereiche im P3HT zu kristallisieren (in dieser Dissertation nicht explizit gezeigt), allerdings besitzt P3HT nach dem Aufschleudern und der anschließenden Temperaturbehandlung bereits eine sehr hohe Ordnung [106].

Auch PET zeigt keine deutlichen Phasenübergänge. Das Signal direkt oberhalb von 0°C ist auf Schwankungen zu Beginn der Messung zurückzuführen, die möglicherweise von gefrorenen Wasserresten herrühren. Die Glasktemperatur von PET im Bereich von 70 - 90°C [82, 118] ist nur schwach ausgeprägt; vermutlich zeigt sich hier ein stark verbreiteter Phasenübergang zweiter Ordnung im Bereich von 70°C . Der Grund für diese geringe Ausprägung des Glasübergangs liegt

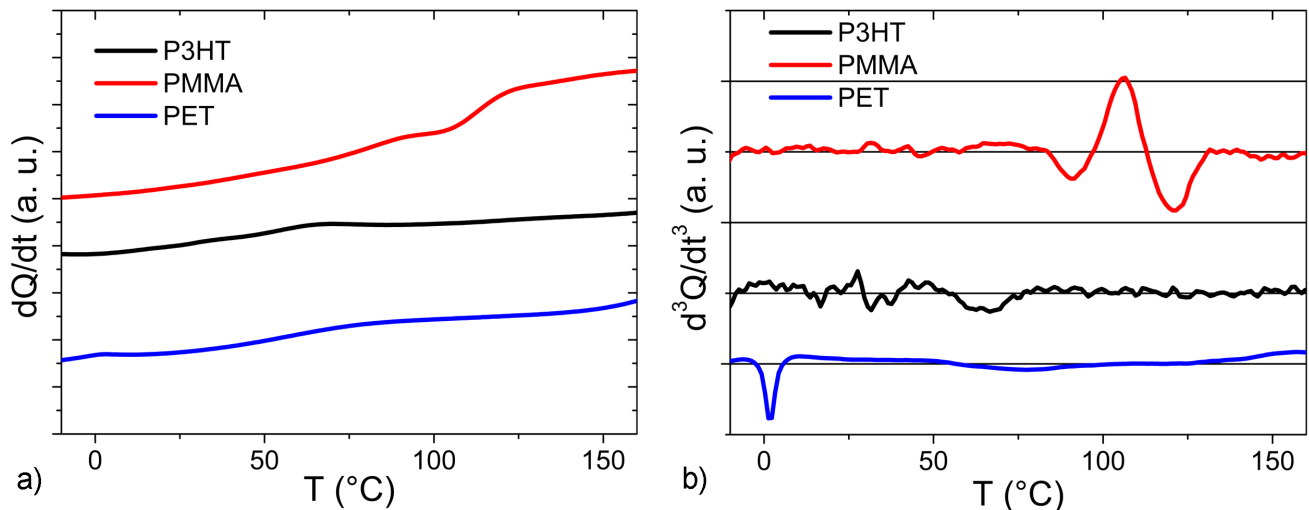


Abbildung 4.1: a) Gemessener Wärmefluss der verwendeten organischen Materialien. Die Messungen erfolgten ohne weitere Behandlungen an den erhaltenen Pulvern bzw. Granulaten. b) Zweite Ableitung des Wärmeflusses zur Identifizierung der Phasenübergänge. In beiden Diagrammen sind die Kurven bewusst vertikal verschoben worden, damit die Unterschiede besser identifiziert werden können.

im Herstellungsprozess der PET-Folie, die in der Regel bei erhöhten Temperaturen über ein Rollensystem gezogen wird. Durch das Ziehen der Folie und die Walzprozesse sind die Polymerketten bereits sehr geordnet und der Glasübergang bzw. thermisch induzierte Kristallisierungsprozesse sind nur schwach ausgeprägt.

Keines der drei organischen Materialien zeigt in dem Messbereich zwischen -10 und 160 °C einen Phasenübergang erster Ordnung. Somit schmilzt oder degradiert keines der verwendeten Materialien in diesem Temperaturbereich. Anhand der kalorimetrischen Untersuchungen werden somit Temperaturen unterhalb des Glasübergangs von PMMA als unkritisch betrachtet. Um zu gewährleisten, dass sich die Bauteileigenschaften durch Temperaturbehandlungen ausschließlich reversibel ändern, erfolgen alle Untersuchungen bei Temperaturen unterhalb von 90 °C.

4.2 Optische Eigenschaften der verwendeten Materialien

In Abbildung 4.2a sind die Transmissionsspektren der verwendeten organischen Materialien und einer semitransparenten Goldschicht dargestellt. Das verwendete 50 µm dicke PET-Substrat und das 500 nm dicke PMMA zeigen im Messbereich zwischen 350-850 nm eine durchgehend hohe Transmission von über 85 %. Die Transmissionswerte aller Schichten können sowohl auf Streuung, Absorptions- als auch auf Reflektionsprozesse zurückzuführen sein. Das Hauptaugenmerk der Transmissionsmessungen liegt allerdings auf der Bestimmung der Absorption von P3HT und der Transmission der Au-Schicht, da in Teil II eine gezielte Generierung von Exzitonen in P3HT durch eine optische Bestrahlung der Bauteile durch die Gold-Schicht hindurch erfolgen soll. Die P3HT-Schicht zeigt eine geringe Transmission zwischen 350-650 nm. Das Minimum der

Transmission liegt bei einer Wellenlänge von ca. 520 nm und der Anstieg bei 650 nm entspricht der Fundamentalabsorption im Bereich der Energielücke. Hierbei entspricht eine Wellenlänge von 650 nm nach Gleichung 2.8 einer Energie von 1,9 eV, was gut mit den Werten aus der Literatur übereinstimmt [46]. Die Transmission der 30 nm dicken Au-Schicht ist mit 10 % bei Wellenlängen größer als 650 nm sehr gering. Die Transmission steigt für Wellenlängen kleiner als 650 nm wieder an und erreicht ein Maximum von etwa 40 % bei 500 nm. Durch die Transmission der Goldschicht und die starke Absorption von P3HT im Bereich von 400-600 nm ist eine effiziente Generierung von Exzitonen durch Bestrahlung der organischen Top-Gate Feldeffekttransistoren bereits bei geringen Intensitäten gewährleistet und eine Schädigung der Materialien durch zu hohe Intensitäten kann vermieden werden. Die Auswirkungen der Bestrahlung der Bauteile mit Wellenlängen im sichtbaren Bereich werden in Teil II dieser Dissertation diskutiert.

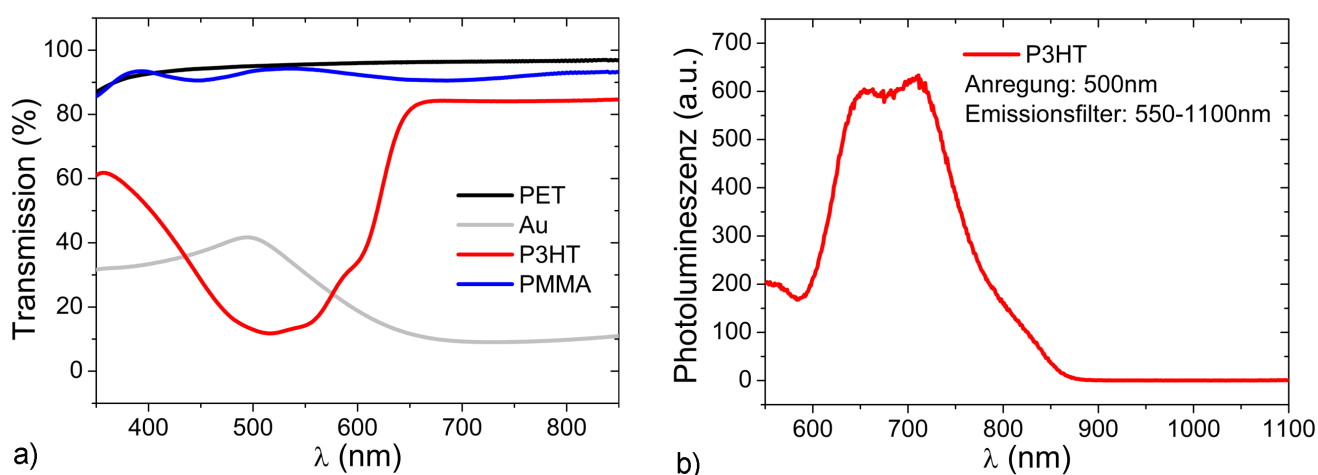


Abbildung 4.2: a) Transmissionsspektren der verwendeten Materialien. Als Substrat für alle Schichten wurde Glas verwendet und als Untergrundmessung abgezogen. Alle Messungen erfolgten unter ambienten Bedingungen. b) Fluoreszenzspektrum von P3HT. Die Anregung erfolgte mit einer Wellenlänge von 500 nm und für die Emission wurde ein Breitbandfilter mit einer hohen Durchlässigkeit bei 550-1100 nm verwendet. Als Substratmaterial diente ebenfalls Glas.

Die photostimulierte Lumineszenz von P3HT ist in Abbildung 4.2b für eine Anregungswellenlänge von 500 nm (entspricht 2,5 eV) mit einem Emissionsfilter für die Wellenlängen von 550 bis 1100 nm gezeigt. Die Anregung induziert ein breites Fluoreszenzspektrum mit lokalen Maxima bei 650 nm (1,9 eV) und 730 nm (1,7 eV). Die Lumineszenz für Wellenlängen größer als 870 nm (1,4 eV) ist nicht mehr detektierbar. Der leichte Anstieg zu Beginn des Spektrums bei 550 nm ist auf eine Reflektion des Anregungsstrahls zurückzuführen. Dieses Experiment zeigt, dass sich durch die Bestrahlung von P3HT mit Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich Exzitonen generieren lassen, die wieder strahlend zerfallen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle Materialien bei einer thermischen Behandlung unterhalb von 90 °C stabil sind und somit eine dauerhafte Bauteilstabilität für Temperaturen unterhalb des Glasübergangs von PMMA gewährleistet sein sollte. Auch wenn der Dauereinsatz

der Bauteile nur bei Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur erfolgen soll, werden die Bauteile im Rahmen dieser Arbeit für mehrere Stunden bei Temperaturen bis zu 90 °C behandelt und die resultierenden Stabilitäten bzw. möglichen Änderungen in den Bauteileigenschaften werden diskutiert. Es konnte eine Abschätzung für die Energielücke von P3HT erfolgen und der breite Absorptionsbereich im sichtbaren Spektralbereich konnte aufgezeigt werden. Die dünne Gold-Schicht weist eine ausreichende Transmittivität im Bereich der Absorption von P3HT auf und es ist gewährleistet, dass sich bei einer Bestrahlung der Bauteile durch die obere Goldelektrode Exzitonen im P3HT generieren lassen. In Teil II der Dissertation soll demonstriert werden, welche Effekte eine optische Bestrahlung der Bauteile mit Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich nach sich ziehen, und die Gründe hierfür werden diskutiert. Des Weiteren wird gezeigt, dass eine Bestrahlung der Bauteile mit Energien, die kleiner sind als die Energielücke, im Wesentlichen keinen Einfluss auf die Bauteileigenschaften hat.

5 Elektrische Charakterisierung der organischen Bauteile

Im folgenden Abschnitt werden die aus der elektrischen Charakterisierung ermittelten Bauteilkennwerte vorgestellt und deren Abhängigkeit von externen Einflüssen diskutiert. Die elektrische Charakterisierung der Bauteile erfolgt einerseits durch Impedanzspektroskopie an MIM- und MIS-Dioden und andererseits durch die Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien an organischen Feldeffekttransistoren. Die Untersuchungen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie geben Aufschluss über die dielektrischen Eigenschaften der Materialien und auch über die Positionen von Ladungsträgern an der Grenzfläche bzw. im Volumen. Aus den Strom-Spannungs-Charakteristika der OFETs lassen sich die Bauteilkennwerte Beweglichkeit, Schwellspannung und On- bzw. Off-Ströme extrahieren. Des Weiteren werden die Ergebnisse zu der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit vorgestellt und statistische Abweichungen in den Bauteilkennwerten ermittelt. Neben dem Vergleich der Bauteile mit unterschiedlichen Isolatoren werden die Transistoren einerseits nach einer Auslagerung in der Glovebox unter inerter Stickstoffatmosphäre und andererseits nach der Auslagerung unter ambienten Umgebungsbedingungen ($[O_2] \approx 20\%$, $RH \approx 40\%$) charakterisiert. Dadurch soll die Stabilität und Vergleichbarkeit der unterschiedlich ausgelagerten Bauteile aufgezeigt werden. Hauptaugenmerk liegt hierbei auf sauerstoffinduzierten Änderungen der Material- und Bauteileigenschaften.

5.1 Impedanzspektroskopie an den organischen Dioden

Die elektrische Charakterisierung der MIM-Dioden in Abhängigkeit von den verwendeten Isolatormaterialien erfolgt als Funktion der angelegten Spannung und in Abhängigkeit von der Frequenz der angelegten Wechselspannung. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.1a und b dargestellt.

Der Abbildung 5.1a lässt sich entnehmen, dass alle Proben spannungsunabhängig eine konstante Kapazität besitzen. Die MIM-Diode mit PMMA als Isolatormaterial besitzt eine Kapazität von $(2,01 \pm 0,02) \cdot 10^{-10}$ F, jene mit PIC01 als Isolator eine Kapazität von $(1,85 \pm 0,02) \cdot 10^{-10}$ F. Aus den gemessenen Kapazitäten lassen sich bei bekannter Probengeometrie durch Umformen von Gleichung 2.14b die dielektrischen Konstanten mit Hilfe von Gleichung 5.1 bestimmen. Hierbei sind die Isolatorschichtdicken $d = 500$ nm und die Kondensatorflächen $A = 3$ mm².

$$\epsilon_r = C \cdot \frac{d}{A \cdot \epsilon_0} \quad (5.1)$$

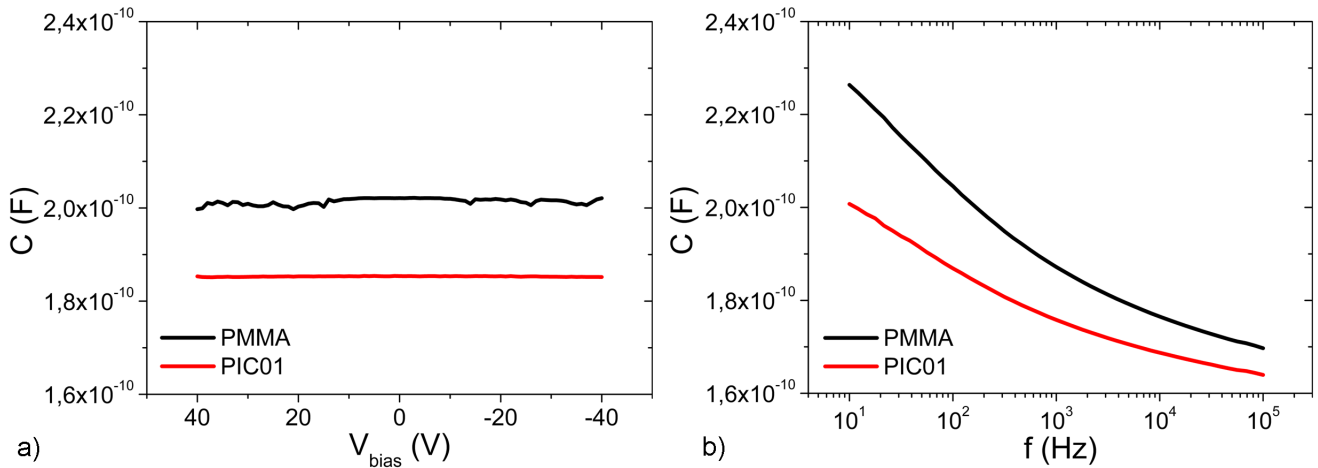


Abbildung 5.1: Impedanzspektroskopie an den MIM-Dioden mit einer Elektrodenfläche von 3 mm^2 in Abhängigkeit von den verwendeten Isolatoren. a) Kapazitäten der MIM-Dioden als Funktion der angelegten Spannung bei einer Wechselspannung von 2 V mit einer Frequenz von 133 Hz unter Verwendung des Parallelmodells, bei dem ein Widerstand und ein Kondensator als Parallelschaltung angenommen werden. b) Kapazitäten der MIM-Dioden als Funktion der Frequenz der angelegten Wechselspannung von 2 V mit einem Spannungsoffset von 0,5 V unter Verwendung des Parallelmodells.

Dies liefert für PMMA eine dielektrische Konstante von $\epsilon_{r,PMMA} = 3,8$ und für PIC01 $\epsilon_{r,PIC01} = 3,5$. Damit liegt die dielektrische Konstante von PMMA im Bereich von den Werten aus der Literatur von 3,5-4,0 [88, 114]. Geringe Änderungen können hierbei durch die unterschiedlich gewählten Messparameter oder durch leichte Abweichungen in der Probengeometrie entstehen. Unter der Annahme einer dielektrischen Konstanten von 3,5 bzw. 4,0 bei identischer Kapazität würden sich durch Umformen von Gleichung 5.1 nach d Schichtdicken von 463 nm bzw. 529 nm ergeben. Da Abweichungen in den Dicken von organischen Schichten im Bereich von 10 % und mehr im Allgemeinen auftreten können, ist eine variable Schichtdicke als Fehlerquelle nicht auszuschließen. Für PIC01 liegen keine Werte aus der Literatur vor, aber die elektrische Vergleichbarkeit mit PMMA ist gegeben. Die bestimmten dielektrischen Konstanten dienen als Referenzwerte zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit aus den Transistor-kennlinien mit Hilfe der Shockley-Gleichungen.

Der Verlauf der gemessenen Kapazitäten als Funktion der Frequenz der angelegten Wechselspannung in Abbildung 5.1b zeigt den für Isolatoren typischen Abfall der Kapazität mit steigender Frequenz. In der Regel ist die Impedanz eines organischen Systems ein frequenzabhängiger Messwert [119]. Mit steigender Frequenz bleibt dem System weniger Zeit auf eine Spannungsänderung zu reagieren und durch weniger bewegte Ladungen ergibt sich somit eine geringere Kapazität für höhere Frequenzen.

Zur Charakterisierung der Grenzfläche zwischen den Isolatoren und P3HT sind analog zu den Untersuchungen der MIM-Dioden in den Abbildungen 5.2a und b die Ergebnisse der Messungen an den MIS-Dioden dargestellt. Die hier charakterisierten MIS-Dioden besitzen eine Elektrodenfläche von 2 mm^2 . Die MIS-Diode mit PMMA als Isolator (Abbildung 5.2a) liefert

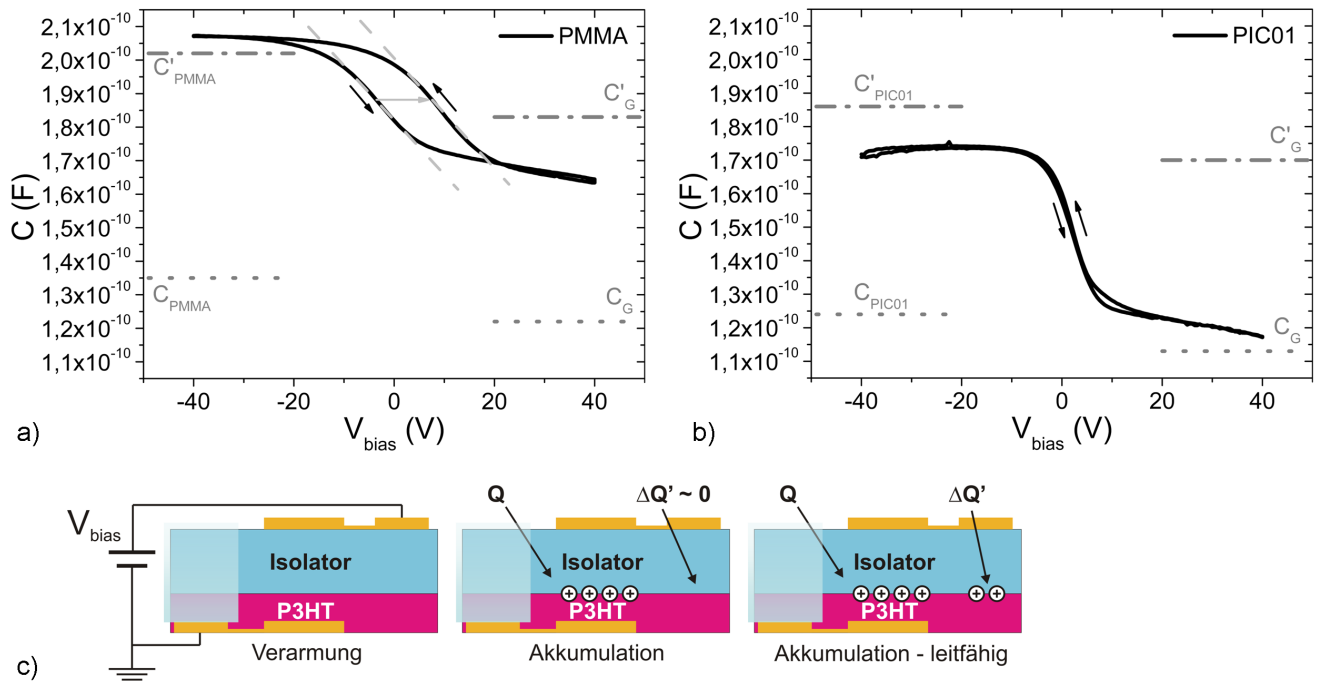


Abbildung 5.2: Impedanzspektroskopie an den MIS-Dioden mit einer Elektrodenfläche von 2 mm^2 in Abhängigkeit von den verwendeten Isolatoren. a) Kapazität der MIS-Diode mit PMMA als Isolator als Funktion der angelegten Spannung bei einer Wechsellspannung von 2 V mit einer Frequenz von 133 Hz unter Verwendung des Parallelmodells. b) Kapazität der MIS-Diode mit PIC01 als Isolator als Funktion der angelegten Spannung bei einer Wechsellspannung von 2 V mit einer Frequenz von 133 Hz unter Verwendung des Parallelmodells. Die Kapazität C gilt für einen Kondensator mit einer Fläche von 2 mm^2 , wohingegen C' die resultierende Kapazität bei zusätzlicher Ladungsträgerakkumulation unter den Kontaktpads mit einer Gesamtkondensatorfläche von 3 mm^2 beschreibt. c) Skizze zur Verdeutlichung der physikalischen Zusammenhänge für die zusätzlichen Beiträge zur gemessenen Kapazität. In allen Messungen ist der untere Kontakt geerdet und an den oberen Kontakt wird die angegebene Bias-Spannung angelegt. In Akkumulation kann sich aufgrund der Leitfähigkeit von P3HT die Ladung $Q + \Delta Q'$ sowohl zwischen den mittleren Elektroden als auch unter dem oberen Kontaktpad anreichern. Die organischen Schichten über dem linken Kontakt wurden mit Toluol entfernt und somit befindet sich keine Ladung oberhalb des unteren Kontaktpads.

in Lochakkumulation bei -40 V eine Kapazität von $2,07 \cdot 10^{-10} \text{ F}$ und in Verarmung bei $+40 \text{ V}$ eine Kapazität von $1,63 \cdot 10^{-10} \text{ F}$. Diese gemessenen Werte weichen von den physikalisch zu erwartenden Kapazitäten ab. Bei der verwendeten Geometrie ergibt sich nach Gleichung 2.14c in Verarmung eine Gesamtkapazität C_G von $1,22 \cdot 10^{-10} \text{ F}$ und in Akkumulation für den reinen Isolator eine Kapazität C_{PMMA} von $1,35 \cdot 10^{-10} \text{ F}$. Die errechneten und gemessenen Kapazitäten für alle MIS-Dioden sind zur Verdeutlichung in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Die wahrscheinlichste Ursache für den deutlichen Unterschied ist die hohe Leitfähigkeit von P3HT, die auf eine sauerstoffinduzierte Volumendotierung des Materials im Bereich von $10^{15} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ zurückzuführen ist [29, 73, 120]. In Akkumulation erfolgt eine Anreicherung an Ladung zwischen den beiden mittleren Elektroden und da aufgrund der oberen Kontaktelektrode ein endliches, laterales Feld auf die Ladungsträger wirkt, können sich diese zusätzlich unterhalb

Tabelle 5.1: Errechnete und gemessene Kapazitäten der MIS-Dioden.

Bias-Spannung - Kondensatorfläche	Dioden mit PMMA	Dioden mit PIC01
Verarmung - 2 mm ²	1,22 · 10 ⁻¹⁰ F	1,13 · 10 ⁻¹⁰ F
Verarmung - Gemessen	1,63 · 10 ⁻¹⁰ F	1,17 · 10 ⁻¹⁰ F
Verarmung - 3 mm ²	1,83 · 10 ⁻¹⁰ F	1,70 · 10 ⁻¹⁰ F
Akkumulation - 2 mm ²	1,35 · 10 ⁻¹⁰ F	1,24 · 10 ⁻¹⁰ F
Akkumulation - Gemessen	2,07 · 10 ⁻¹⁰ F	1,71 · 10 ⁻¹⁰ F
Akkumulation - 3 mm ²	2,02 · 10 ⁻¹⁰ F	1,86 · 10 ⁻¹⁰ F

des Kontaktpads anreichern. Somit ergibt sich durch die hohe Leitfähigkeit von P3HT eine zusätzliche Akkumulation von Ladung $\Delta Q'$ an den Kontaktpads bzw. in den Bereichen zwischen Elektrode und Kontaktpad. Dies liefert einen weiteren Beitrag zur gemessenen Kapazität. Bei einer Elektrodenfläche von 2 mm² und einer Kontaktpadfläche von 1 mm² ergibt sich in Akkumulation eine Kapazität von $C'_{PMMA} = 2,02 \cdot 10^{-10}$ F, was gut mit der gemessenen Kapazität übereinstimmt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.2c skizziert und die errechneten Kapazitäten sind in Abbildung 5.2a als gestrichelte Linien angedeutet. Auch in Verarmung ist ein deutlicher Unterschied zwischen gemessener und errechneter Gesamtkapazität zu sehen. Dieser Unterschied kann auf eine vorhandene Volumendotierung des Halbleiters zurückgeführt werden [119]. Dies wurde in Kombination mit P3HT-basierten MIS-Dioden auch für weitere Isolatorsysteme beobachtet, z.B. für Novolak Photoresist [73], SiO₂ [75], Polyimid (PI) und Polysilsesquioxan (PSQ) [121] und SU8-2000.5 [122]. In den angegebenen Literaturquellen sind Änderungen in der gemessenen Kapazität von 30 % und mehr zu finden. Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass die Ursache der Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Kapazität im Halbleitersystem P3HT liegt. Eine grobe Abschätzung der Volumendotierung n_A in P3HT kann sowohl für Dioden als auch für MIS-Dioden¹ über die Mott-Schottky-Analyse nach Gleichung 5.2 erfolgen [32, 73].

$$\frac{\partial}{\partial V} C^{-2} = \frac{2}{e \epsilon_{r,P3HT} \epsilon_0 n_A A^2} \quad (5.2)$$

Dies liefert für die MIS-Dioden mit PMMA unter der Annahme einer Fläche von 2 mm² eine Dotierkonzentration von $n_A = 1,6 \cdot 10^{17}$ cm⁻³ und unter der Annahme einer Fläche von 3 mm²

¹ Die Mott-Schottky-Analyse wurde ursprünglich zur Bestimmung der Dotierkonzentration von Halbleitermaterialien in Dioden mit einem sperrenden Kontakt entwickelt, besitzt aber auch für MIS-Dioden Gültigkeit, da die Änderung der Kapazität des Isolators als Funktion der Spannung gleich Null ist (Vergleiche Abbildung 5.1). Somit ändert sich nur die Kapazität des Halbleiters als Funktion der Spannung und die Dotierkonzentration im organischen Halbleiter kann bestimmt werden. Allerdings gilt es zu beachten, dass die Gesamtkapazität betrachtet wird und der Spannungsabfall abhängig ist von den Parametern des Isolatormaterials (ϵ_r und d). In Abbildung A.2a im Anhang ist beispielhaft die Mott-Schottky-Auftragung für die MIS-Dioden mit PIC01 als Isolator dargestellt.

ergibt sich $n_A = 0,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Es kann nicht abschließend geklärt werden, welche effektive Fläche tatsächlich vorliegt, weswegen eine Dichte von $n_A \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ angenommen wird. Die ermittelten Werte liegen in einer vergleichbaren Größenordnung mit den Werten aus den bereits diskutierten Quellen ($n_A \approx 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [73, 99, 123]).

Neben den diskutierten Änderungen in den Kapazitäten aufgrund der Volumendotierung von P3HT zeigt sich in den C - V -Kurven der MIS-Diode eine weitere Auffälligkeit: Der Rücklauf besitzt im Vergleich zum Hinlauf der Messung eine Verschiebung der Flachbandspannung um $\Delta V = +10 \text{ V}$ und es bildet sich eine Hysterese aus. Zur Verdeutlichung sind Hin- und Rücklauf in der Abbildung 5.2a mit Pfeilen gekennzeichnet. Eine derartige Verschiebung bei vergleichbarer Steigung lässt sich in der Regel auf das Füllen bzw. Entleeren von Zuständen an der Grenzfläche P3HT/PMMA zurückführen [119, 120]. Aus der Verschiebung kann durch Umformen von Gleichung 2.14a die Dichte an zusätzlich gefüllten Grenzflächenzuständen $n_G = Q/e$ nach Gleichung 5.3 bestimmt werden.

$$n_G = \frac{C_A \cdot \Delta V}{e} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \cdot \Delta V}{d \cdot e} \quad (5.3)$$

Dadurch ergibt sich für die MIS-Diode mit PMMA eine Dichte an zusätzlich gefüllten Grenzflächenzuständen von $n_{G,PMMA} = 4,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Diese Defektdichte ist in guter Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Werten im Bereich von $(0,2 - 10) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [99, 122, 124].

Im Vergleich zu den MIS-Dioden mit PMMA sind in Abbildung 5.2b die Ergebnisse der Messung an den MIS-Dioden mit PIC01 bei gleicher Probengeometrie dargestellt. In Lochakkumulation wird bei -40 V eine Kapazität von $1,71 \cdot 10^{-10} \text{ F}$ und in Verarmung bei $+40 \text{ V}$ eine Kapazität von $1,17 \cdot 10^{-10} \text{ F}$ gemessen. Analog zu den MIS-Dioden mit PMMA zeigt sich in Akkumulation eine erhöhte Kapazität aufgrund der zusätzlichen Ladungsansammlung unterhalb der Kontaktpads durch die hohe Leitfähigkeit von P3HT. Auch hier sind die errechneten Kapazitäten in der Abbildung skizziert und die gemessene Kapazität in Lochakkumulation passt wesentlich besser zu einer Elektrodenfläche von 3 mm^2 , was einer Kapazität von $1,86 \cdot 10^{-10} \text{ F}$ entspricht (Tabelle 5.1). Abweichungen hin zu geringeren Kapazitäten können aufgrund einer kleineren effektiven Akkumulationsfläche erklärt werden. Im Gegensatz zu den Proben mit PMMA als Isolator material passt die gemessene Kapazität in Verarmung hinreichend gut zu der errechneten Kapazität mit einer Fläche von 2 mm^2 . Dies deutet auf eine geringere Volumendotierung hin. Die Mott-Schottky-Analyse liefert für die MIS-Dioden mit PIC01 eine Dotierkonzentration von $n_A = (0,9 - 2,1) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert liegt eine Größenordnung unter den angegebenen Werten für die MIS-Dioden mit PMMA und bestätigt die Vermutung einer kleineren Volumendotierung. Aufgrund der unbekannten Zusammensetzung von PIC01 und der vertraulichen Prozessparameter ist eine abschließende Diskussion der Ursache dieses Unterschieds nicht möglich. Möglicherweise

ist die Eindiffusion von Sauerstoff durch PIC01 behindert oder vorhandene polare Seitengruppen des Isolators wirken der Dotierung entgegen. Dies könnte auch eine mögliche Erklärung dafür sein, dass die gemessene und die errechnete Kapazität in Verarmung besser übereinstimmen als bei den Dioden mit PMMA als Isolatormaterial. Bezüglich der Einflüsse der Seitengruppen konnte von Fu *et al.* gezeigt werden, dass polare Gruppen und Seitenketten von polymerbasierten Isolatoren den Off-Strom eines P3HT-basierten OFETs stark ändern und je nach Material seine Funktionalität sogar vollständig verhindern können [65]. Die beobachteten Änderungen der Off-Ströme der Transistoren als Volumenparameter sind übertragbar auf die Änderungen in den gemessenen Kapazitäten durch eine vorhandene Volumendotierung in den MIS-Dioden.

Tabelle 5.2: Kennwerte der MIS-Dioden.

Parameter	MIS-Dioden mit PMMA	MIS-Dioden mit PIC01
ϵ_r	3,8	3,5
n_A	$(0,7 - 1,6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$(0,9 - 2,1) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Verschiebung ΔV	+10 V	+0,5 V
n_G	$4,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Auffällig ist zudem, dass die C-V-Kurven bei den MIS-Dioden mit PIC01 als Isolatormaterial eine wesentlich geringere Hysterese besitzen als die Proben mit PMMA als Isolator. Die Verschiebung zwischen Hin- und Rücklauf beträgt hier $\Delta V = 0,5 \text{ V}$. Dies würde im Zusammenhang mit einer zusätzlich besetzten Fallendichte von $n_{G, \text{PIC01}} = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ an der Grenzfläche P3HT/PIC01 stehen. Somit ist die zusätzlich besetzte Zustandsdichte an der Grenzfläche eine Größenordnung kleiner im Vergleich zu der Grenzfläche P3HT/PMMA. Alle ermittelten Kenngrößen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

5.2 Ausgangs- und Transferkennlinien der organischen Feldeffekttransistoren

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der charakterisierten Bauteile sind in Abbildung 5.3 gezeigt. In den Abbildungen 5.3a und b sind die Ausgangs- und Transferkennlinien der OFETs mit PMMA als Isolatormaterial dargestellt. Die Abbildungen 5.3c und d zeigen die entsprechenden Kennlinien der OFETs mit PIC01 als Isolatormaterial. Beide Bauteile zeigen die für OFETs charakteristischen Verläufe und keinerlei Hysteresen in den gemessenen Kurven. In den Ausgangskennlinien für beide Isolatoren zeigen sich durch den linearen Anstieg bei kleinen Drainspannungen gute Injektionseigenschaften und keine merklichen Kontaktbarrieren. Andernfalls würde sich bei kleinen Drainspannungen ein S-förmiger Kurvenverlauf anstelle des linearen Anstiegs ausbilden. Somit zeigt sich experimentell, dass die Ladungsträger effektiv injiziert werden können, da die Austrittsarbeit des verwendeten Goldes gut an das HOMO von P3HT angepasst ist [91, 92].

Bei den OFETs mit PMMA als Isolatormaterial steigt der Drainstrom im On-Zustand (negative Gatespannung) mit ansteigender Drainspannung an und zeigt in den Ausgangskennlinien den

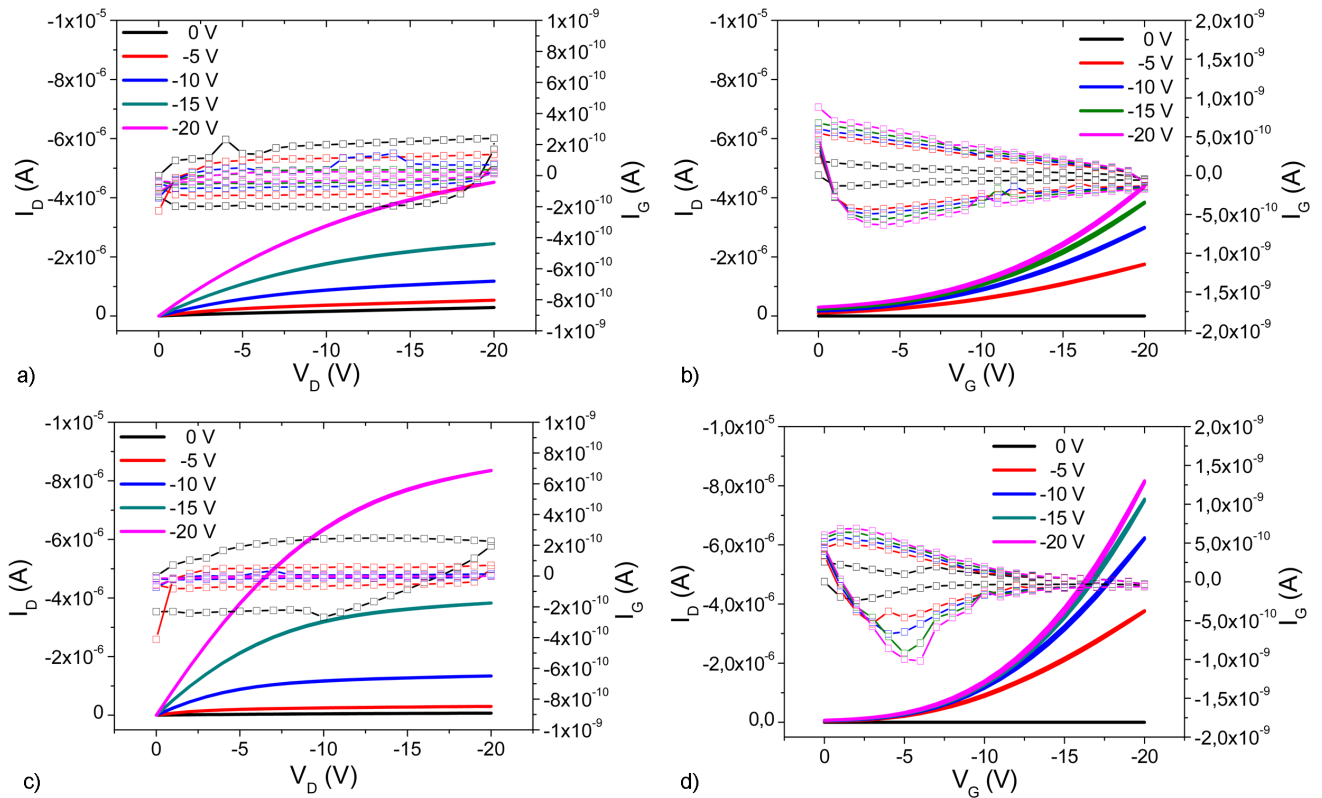


Abbildung 5.3: Darstellung der Ausgangs- und Transferkennlinien der charakterisierten OFETs mit W/L gleich 5000/5. Die Drainströme sind als durchgezogene Linien und die Gateströme als dünne Linien mit quadratischen Symbolen dargestellt. In der Legende der Ausgangskennlinien sind die zugehörigen Gate-Spannungen und in der Legende der Transferkennlinien die zugehörigen Drainspannungen angegeben. a) Ausgangscharakteristika der Transistoren mit PMMA als Isolator material, b) Transfercharakteristika der Transistoren mit PMMA als Isolator material, c) Ausgangscharakteristika der Transistoren mit PIC01 als Isolator material, d) Transfercharakteristika der Transistoren mit PIC01 als Isolator material.

typischen Übergang vom Linearbereich in den Sättigungsbereich. Der maximale On-Strom der Bauteile mit PMMA als Isolator material bei $V_D = V_G = -20$ V beträgt $-4,5 \mu\text{A}$ und der maximale Off-Strom bei $V_D = -20$ V und $V_G = 0$ V liegt bei $-0,3 \mu\text{A}$. Daraus ergibt sich ein On/Off-Verhältnis von 15. Der Gatestrom, als Kennwert für Leckströme durch den Isolator, ist bei allen Messungen stets kleiner als 1 nA und somit mehr als drei Größenordnungen kleiner als der Drainstrom. Dadurch ist gewährleistet, dass der gemessene Drainstrom nicht durch Gateleckströme verfälscht wird. Aus der Transferkennlinie bei $V_D = -20$ V lässt sich eine Beweglichkeit von $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Schwellspannung von $-1,3 \text{ V}$ bestimmen. Die negative Schwellspannung deutet darauf hin, dass sich Lochfallen im System befinden, welche kompensiert werden müssen, bevor ein effektiver Ladungstransport an der Grenzfläche stattfinden kann.

Für die Bauteile mit PIC01 als Isolator material ergibt sich bei $V_D = V_G = -20$ V ein maximaler On-Strom von $-8,4 \mu\text{A}$ und der maximale Off-Strom bei $V_D = -20$ V und $V_G = 0$ V beträgt -70 nA . Dies liefert ein On/Off-Verhältnis von 120. Damit ist das On/Off-Verhältnis wesentlich größer als bei den Bauteilen mit PMMA als Isolator material. Der Hauptgrund hierfür liegt neben dem

Tabelle 5.3: Kennwerte der organischen Feldeffekttransistoren.

Parameter	OFET mit PMMA	OFET mit PIC01
On-Strom	-4,5 μA	-8,4 μA
Off-Strom	-0,3 μA	-70 nA
On/Off-Verhältnis	15	120
μ	$0,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
V_{th}	-1,3 V	-4,1 V
n_A (aus Off-Strom)	$2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
n_A (aus Mott-Schottky-Analyse)	$(0,7 - 1,6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$(0,9 - 2,1) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

höheren On-Strom an dem viel kleineren Off-Strom. Aufgrund der vertraulich zu behandelnden Zusammensetzung von PIC01 ist es nicht möglich, die Gründe für die höhere Beweglichkeit und das größere On/Off-Verhältnis zu eruieren. Vermutlich sind unterschiedliche chemische Zusammensetzungen der beiden Isolatoren verantwortlich für das unterschiedliche Bauteilverhalten. Nach den bereits erwähnten Ergebnissen von Fu *et al.* zum Einfluss von polaren Gruppen und Seitenketten von polymerbasierten Isolatoren auf den Off-Strom eines P3HT-basierten OFETs [65] wäre es somit denkbar, dass die polaren Sauerstoffgruppen in PMMA für den größeren Off-Strom verantwortlich sind, während in PIC01 andere funktionale Gruppen bzw. Grenzflächenmorphologien vorliegen. Die extrahierte Beweglichkeit beträgt $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die Schwellspannung wird zu -4,1 V bestimmt. Die Unterschiede in den ermittelten Beweglichkeiten und Schwellspannungen deuten ebenfalls darauf hin, dass sich die beiden Isolatoren in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden, wodurch sich verschiedenartige Grenzflächen zu P3HT ergeben können. Dies konnte bereits durch die Unterschiede bei der Impedanzspektroskopie an den MIS-Dioden gezeigt werden. Die geringere Hysterese in den Hin- und Rückläufen der C-V-Kurven der MIS-Dioden mit PIC01 als Isolatormaterial deutet auf flachere Fallenzustände an der Grenzfläche hin, was auf eine erhöhte Beweglichkeit schließen lässt. Die Schwellspannung der Bauteile mit PIC01 weist einen größeren negativen Betrag auf als die Schwellspannung der Bauteile mit PMMA, was auf eine größere Anzahl an tiefen Lochfallen im System hindeutet. Eine größere Anzahl an Lochfallen hätte in der Regel einen geringeren Off-Strom bei $V_G = 0\text{V}$ zur Folge; dies bestätigt die zuvor diskutierten Beobachtungen. Die ermittelten Kennwerte der OFETs sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Für eine detaillierte Diskussion der Bauteilkennwerte ist es wichtig, die statistischen Schwankungen einer Bauteilserie zu kennen, denn aufgrund der Unordnung in organischen Systemen können identisch prozessierte Transistoren einer Bauteilserie auf dem gleichen Substrat merklichen, statistisch bedingten Schwankungen unterliegen. In der industriellen Massenproduktion werden hierfür oft hunderte von Bauteilen automatisiert miteinander verglichen. Allerdings ist es im Labormaßstab mit vertretbarem Aufwand nur möglich, kleinere Stückzahlen herzustellen und zu vergleichen. Zur groben Abschätzung der vorliegenden Schwankungen wurden im Rahmen die-

ser Arbeit 16 identisch prozessierte Transistoren auf einem Substrat verglichen. Dieser Vergleich erfolgt sowohl für die Bauteile mit PMMA als auch für die Bauteile mit PIC01 als Isolatormaterial. In den Abbildungen 5.4a, b und c sind die Minima, Maxima und Mittelwerte der extrahierten Bauteilkennwerte On/Off-Verhältnis, Beweglichkeit und Schwellspannung dargestellt. Bei den ermittelten Minima und Maxima der On/Off-Verhältnisse zeigen sich für alle Proben Unterschiede von einem Faktor von etwa 3. Die Bauteile mit PIC01 zeigen mit 30-120 ein etwas besseres On/Off-Verhältnis als die Bauteile mit PMMA als Isolator mit 15-50. Die Standardabweichungen, als Richtwerte für die Abweichung vom Mittelwert, liegen bei allen Proben im Bereich von 30 %. Dadurch wird deutlich, dass beim Vergleichen der Proben eine relativ große Streuung beachtet werden muss. Die ermittelten Beweglichkeiten der unterschiedlichen Bauteile sind in Abbildung 5.4b dargestellt und zeigen vergleichbare Trends wie die On/Off-Verhältnisse. Die Minima und Maxima unterscheiden sich um einen Faktor im Bereich von 2-3 und die Standardabweichung beträgt in der Regel ebenfalls etwa 30 %. In Abbildung 5.4c sind die extrahierten Schwellspannungen der unterschiedlichen Bauteile dargestellt. Alle Proben liefern Schwellspannungen im Bereich zwischen -1 und -5 V mit Streuungen von 1 V und weniger. Hier zeigen sich bei den Bauteilen mit PMMA als Isolatormaterial etwas geringere Schwellspannungen, was auf eine geringere Anzahl an tiefen Lochfallen an der Grenzfläche schließen lässt, die gefüllt werden müssen, bevor ein effektiver Stromtransport stattfinden kann. Der Vergleich der beiden Bauteilserien mit unterschiedlichen Isolatoren macht deutlich, dass die größten Unterschiede bei den Beweglichkeiten auftreten. Sowohl die Mittelwerte der Schwellspannungen als auch die On/Off-Verhältnisse liegen in vergleichbaren Bereichen. Somit liegen vermutlich ähnliche Dichten an Fallenzuständen an der Grenzfläche P3HT/Isolator vor, aber aufgrund der höheren Beweglichkeit der Bauteile mit PIC01 als Isolator liegen an der Grenzfläche P3HT/PIC01 im Mittel flachere Fallenverteilungen und an der Grenzfläche P3HT/PMMA im Mittel tiefere Fallenverteilungen vor. Allerdings deuten die größeren Schwellspannungen darauf hin, dass bei der Grenzfläche zu PIC01 einige tiefe Fallenzustände vorliegen, während sich an der Grenzfläche zu PMMA weniger tiefe Zustände befinden. Wegen der großen Zahl an flachen Zuständen zeigte sich bereits bei den C-V-Kurven der MIS-Dioden mit PIC01 eine kleinere Hysterese, bei der nur die wenigen tiefen Fallen umgeladen werden müssen, als bei den Dioden mit PMMA als Isolatormaterial, bei denen viele Zustände umgeladen werden müssen und sich eine deutlichere Hysterese ausgebildet hat.

Die Ausgangskennlinien der Transistoren in den Abbildungen 5.3a und c zeigen eine weitere Auffälligkeit: Zwar ist der Übergang vom Linear- in den Sättigungsbereich gut zu erkennen, aber der Drainstrom steigt mit steigender Drainspannung weiter an und es wird kein deutliches Sättigungsniveau erreicht. Dieses Verhalten ist auf eine Dotierung des Halbleitersystems zurückzuführen und bereits aus der Literatur bekannt [30, 102]. Die Gründe und die nötigen experimentellen Bedingungen für diese Dotierung werden in Teil II dieser Dissertation diskutiert. Zur Abschätzung der Dotierkonzentration im P3HT-Volumen können der lineare Anstieg der

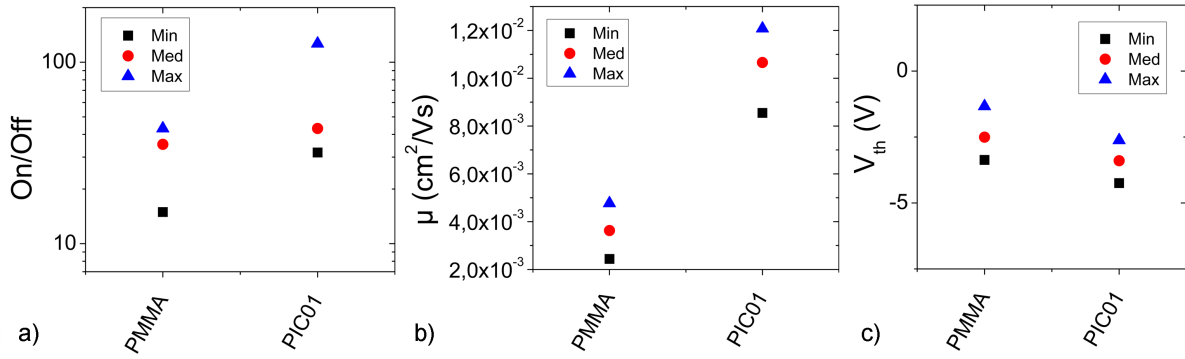


Abbildung 5.4: Darstellung der statistischen Schwankungen der Bauteilkennwerte von 16 identischen Transistoren einer Bauteilserie auf einem Substrat in Abhängigkeit von den verwendeten Isolatormaterialien. a) On/Off-Verhältnisse, b) Beweglichkeiten, c) Schwellspannungen.

Ausgangskennlinie bei $V_G = 0\text{ V}$ für kleine Drainspannungen und die Gleichung 2.10b verwendet werden. Wichtig ist hierbei, dass V_D so klein ist, dass die induzierten Ladungsdichten kleiner sind als die vorhandenen Dotierkonzentrationen. Andernfalls könnten sich Raumladungszonen ausbilden und das elektrische Feld wäre ortsabhängig. Der gemessene Drainstrom I_D entspricht nach Gleichung 5.4a der Stromdichte j multipliziert mit der durchströmten Fläche A . Die durchströmte Fläche ist die Kanalbreite W mal der Schichtdicke der Goldkontakte d_{Au} . Das elektrische Feld ergibt sich aus der über den Kanal abfallenden Spannung zu $F = V_D/L$.

$$I_D = j \cdot A = \sigma F \cdot A = en\mu \frac{V_D}{L} \cdot W d_{Au} \quad (5.4a)$$

Diese Gleichung lässt sich als lineare Geradengleichung der Form $I_D = m \cdot V_D$ identifizieren, wobei die Steigung m dem folgenden Ausdruck entspricht:

$$m = \frac{en\mu}{L} \cdot W d_{Au} \quad (5.4b)$$

Das Auflösen dieser Gleichung nach der Ladungsträgerkonzentration n liefert eine Abschätzung für die Dotierkonzentration im Volumen n_A . Die Volumenbeweglichkeit der Ladungsträger sei $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [33]. Die für die Berechnungen der Dotierkonzentrationen verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Für die Bauteile mit PMMA als Isolator resultiert hieraus eine Dotierkonzentration von $n_{A,PMMA} = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und für die Bauteile mit PIC01 ergibt sich $n_{A,PIC01} = 4,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Die Dotierkonzentration des Bauteils mit PMMA als Isolatormaterial ist folglich etwas größer als jene des Bauteils mit PIC01. Vergleichbare Ergebnisse zur Volumendotierung lieferte bereits die Mott-Schottky-Analyse im Abschnitt 5.1. Die möglichen Ursachen für die unterschiedlichen Dotierkonzentrationen wurden unter Abschnitt 5.1 bereits

Tabelle 5.4: Parameter zur Bestimmung der Dotierkonzentration.

Parameter	Wert	Isolator	Steigung m
L	$5\ \mu\text{m}$	PMMA	$1,3 \cdot 10^{-8}\ \text{A/V}$
W	$5000\ \mu\text{m}$	PIC01	$2,2 \cdot 10^{-9}\ \text{A/V}$
e	$1,602 \cdot 10^{-19}\ \text{C}$		
μ	$10^{-4}\ \text{cm}^2/\text{Vs}$		
d_{Au}	$30\ \text{nm}$		

diskutiert. Allerdings bleibt die Frage offen, ob der Unterschied in den Dotierkonzentrationen aufgrund der verschiedenen Isolatoren signifikant ist, denn typischerweise besitzt P3HT eine Dotierkonzentration im Bereich von $n_A \approx 10^{16} - 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ [33, 74, 102, 124]. Von Meijer *et al.* konnte beispielsweise durch die optische Bestrahlung von P3HT-basierten MIS-Dioden nach der Auslagerung an Sauerstoff gezeigt werden, dass sich die Dotierkonzentration um fast eine Größenordnung erhöhen lässt [74]. Denkbar wäre also, dass der Grund für die unterschiedlichen Dotiergrade in der Behandlung des Halbleiters liegt und weniger aufgrund der unterschiedlichen Isolatoren auftritt. Die Ursachen von möglichen Unterschieden könnten in den vertraulichen Prozessparametern oder einer unterschiedlichen Reinheit von P3HT begründet sein. Die Prozessparameter könnten die Morphologie und die Ordnung des Halbleiters beeinflussen, während Fremdatome im P3HT auch eine Dotierung induzieren könnten. Nichtsdestotrotz könnte gerade bei den Top-Gate Transistoren die Eindiffusion von Sauerstoff durch die Isolatoren mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten erfolgen oder es könnte auch eine unterschiedliche Dichte an Defektstellen an der Grenzfläche bzw. im Volumen vorliegen, die vom Sauerstoff besetzt werden.

5.3 Temperaturabhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit

Nachdem im Abschnitt 4.1 bereits die thermischen Stabilitäten der Materialien aufgezeigt worden sind und die unter Abschnitt 5.2 bestimmten Beweglichkeiten der charakterisierten OFETs in der Regel eine Temperaturabhängigkeit besitzen, soll diese hier nun diskutiert werden. Die Bedeutung dieser Diskussion wird in den Teilen II und III noch deutlicher, da dort eine Temperaturbehandlung der Transistoren erfolgen wird, um induzierte Änderungen und Bauteilinstabilitäten thermisch unterstützt zu entfernen. Anschließend kann aus den Temperaturabhängigkeiten eine Aktivierungsenergie für die Befreiung der Ladungsträger aus sauerstoffinduzierten Fallenzuständen abgeschätzt werden.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit erfolgt durch die Aufnahme einer Transferkennlinienschar bei $V_D = -20\ \text{V}$ unter Variation der Temperatur. In Abbildung 5.5 sind die ermittelten Beweglichkeiten logarithmisch als Funktion der inversen Temperatur in Abhängigkeit von den verwendeten Isolatoren aufgetragen.

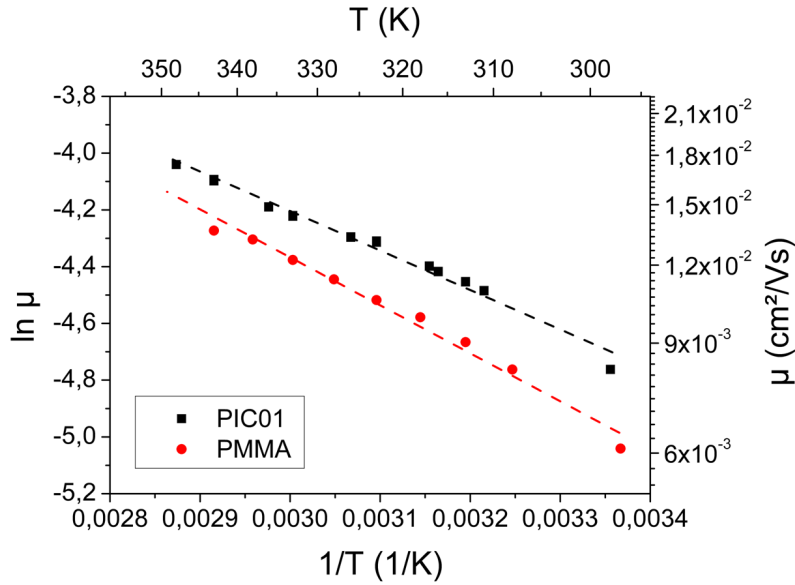


Abbildung 5.5: Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit für die beiden unterschiedlichen Isolatorsysteme PMMA und PIC01. Zur Bestimmung der thermischen Aktivierungsenergie der Beweglichkeit werden Ausgleichsgeraden an die Arrhenius-Auftragung der Beweglichkeit als Funktion der inversen Temperatur angelegt. Der natürliche Logarithmus von μ bezieht sich auf Beweglichkeiten in cm^2/Vs .

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Beweglichkeiten mit steigender Temperatur zunehmen. Eine Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur auf 350 K zieht in etwa eine Verdopplung der Beweglichkeit nach sich. In der Arrhenius-Auftragung lässt sich eine lineare Beziehung zwischen dem natürlichen Logarithmus der Beweglichkeit und der inversen Temperatur identifizieren und eine Ausgleichsgerade anlegen. Aus der Steigung m der Ausgleichsgeraden lässt sich die thermische Aktivierungsenergie der Beweglichkeit E_A über Gleichung 5.5b ermitteln.

$$\mu(T) = \mu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (5.5a)$$

$$E_A = -m \cdot k_B \quad (5.5b)$$

Daraus resultieren für die Bauteile mit PMMA bzw. PIC01 als Isolatormaterial Aktivierungsenergien von 144 meV bzw. 121 meV. Damit liegen die Aktivierungsenergien in der gleichen Größenordnung. Die ermittelten Energien sind vergleichbar mit bereits aus der Literatur bekannten Werten für P3HT im Bereich von 51-118 meV [33, 36, 72]. Die geringfügigen Abweichungen der Werte lassen sich auf mehrere Ursachen zurückführen: Einerseits liegen unterschiedliche Materialkombinationen und damit Grenzflächen vor. In dieser Arbeit wurde die Grenzfläche P3HT/PMMA bzw. P3HT/PIC01 untersucht, während in der Literatur sowohl die Grenzflächen P3HT/SiO₂ als auch die Grenzfläche P3HT/PMMA mit jeweils unterschiedlichen Grenzflächenbehandlungen vorlagen. Daraus wird ersichtlich, dass es sich stets um Bauteil- und keine Materialkennwerte

handelt(!), die stark von der Bauteilgeometrie, den verwendeten Materialkombinationen und den Prozessparametern abhängen. Andererseits erfolgte die Temperaturvariation aus messtechnischen Gründen im Bezug auf die Stabilität der Materialien in einem schmalen Temperaturbereich. Dies führt bei der Bestimmung von Aktivierungsenergien in der Regel zu Ungenauigkeiten. Eine Variation der Temperatur über mehrere Größenordnungen würde diese Fehler verringern, allerdings kann bei höheren Temperaturen die Material- und Bauteilstabilität nicht garantiert werden. Des Weiteren konnte von anderen Arbeitsgruppen bereits gezeigt werden, dass sich bei Temperaturen unterhalb von 0 °C keine Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit identifizieren lässt [36]. Zudem spielt der Füllgrad der Zustandsdichte eine entscheidende Rolle [33, 59]. Ausgehend von einem sehr geringen Füllgrad der DOS, der beispielsweise für Dioden und nicht für Feldeffekttransistoren angenommen wird, lassen sich für P3HT kleinere Aktivierungsenergien der Beweglichkeit von 68-87 meV bestimmen [33]. Da der Füllgrad der DOS im Transistorbetrieb allerdings wesentlich höher ist, besitzen diese Annahmen damit keine allgemeine Gültigkeit. Zusammenfassend lässt sich für die charakterisierten OFETs die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit im Bereich von 121-144 meV angeben, welche hinreichend gut mit den angegebenen Literaturquellen übereinstimmt.

6 Zusammenfassung Teil I

In Teil I sind vier Bereiche untersucht worden: i) die thermische Stabilität der verwendeten Materialien, ii) die optischen Eigenschaften der hergestellten Schichten, iii) das elektrische Verhalten der fertig prozessierten Bauteile und iv) die statistischen Schwankungen der Kennwerte der charakterisierten Transistoren.

- **Die thermische Stabilität der verwendeten Materialien:** Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wurde mit Hilfe der differentiellen Kalorimetrie die thermische Stabilität der verwendeten Materialien im Bezug auf ihre strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Anhand der gefundenen bzw. bekannten Glas-, Kristallisations- und Schmelztemperaturen der unterschiedlichen Materialien sind Temperaturen bis max. 90 °C als unkritisch für ein stabiles Bauteilverhalten im elektrischen Betrieb zu erachten. Bei allen Bauteilbehandlungen soll diese Temperatur nicht überschritten werden, damit induzierte Änderungen der Bauteilkennwerte im Betrieb reversibel sind und eine Vergleichbarkeit der Bauteile gewährleistet bleibt.
- **Die optischen Eigenschaften der hergestellten Schichten:** Im zweiten Abschnitt wurden die optischen Eigenschaften der unterschiedlichen Schichten vorgestellt. Im Wesentlichen zeigen PET und PMMA eine hohe Transmission und P3HT mit einer Energielücke von 1,9 eV eine breite Absorption im optisch sichtbaren Bereich. Die optische Anregung von P3HT mit Wellenlängen im Bereich der Fundamentalabsorption bei 650 nm induziert eine Fluoreszenz des Materials durch Generierung und anschließenden Zerfall von Exzitonen. Durch die geringe Schichtdicke der Goldelektrode ist eine ausreichende Transmission gegeben, um bei einer optischen Bestrahlung durch das Top-Gate der Transistoren Exzitonen im P3HT generieren zu können.
- **Das elektrische Verhalten der prozessierten Bauteile:** Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag in der elektrischen Charakterisierung der MIM- und MIS-Dioden mittels Impedanzspektroskopie und in der Ermittlung der Bauteilkennwerte von organischen Feldeffekttransistoren. Hier konnten die dielektrischen Konstanten der Isolatoren zu 3,5-4,0 bestimmt und sowohl für die MIS-Dioden als auch für die OFETs eine Dotierung im Volumen von P3HT gefunden werden. Die Volumendotierung beträgt $\approx 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und liegt für die Bauteile mit PMMA als Isolatormaterial etwa eine Größenordnung höher als die Dotierung der Bauteile mit PIC01. Die gefundenen Fallendichten an den Grenzflächen Isolator/P3HT betragen $\approx 10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und sind in Analogie zur Volumendotierung für die Bauteile mit PIC01 etwas geringer. Aufgrund der vorhandenen Volumendotierung und

der gefundenen Grenzflächenzustände zeigten sich erhöhte Off-Ströme der Transistoren und merkliche Schwellspannungen in den Transistoren. Die Feldeffektbeweglichkeit der Ladungsträger beträgt ca. $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die beiden Isolatoren PMMA und PIC01 zeigen vergleichbare elektrische Eigenschaften. Die Untersuchungen deuten allerdings im Mittel auf etwas flachere Fallenverteilungen an der Grenzfläche PIC01/P3HT im Vergleich zu PMMA/P3HT hin, wobei an der Grenzfläche P3HT/PIC01 möglicherweise mehr tiefe Fallenzustände vorliegen als an der Grenzfläche P3HT/PMMA. Anhand der geringen Gate-Leckströme konnte gezeigt werden, dass beide Isolatoren elektrisch dicht sind und die Drainströme nicht von den Leckströmen beeinflusst werden. Abschließend konnte die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit im bauteilrelevanten Bereich zwischen 22 °C und 90 °C bestimmt werden. Hier wurde eine thermische Aktivierungsenergie von 121-144 meV ermittelt.

- **Die statistischen Schwankungen der charakterisierten Transistoren:** Durch den Vergleich der Kennwerte von identisch prozessierten Transistoren einer Bauteilserie auf dem gleichen Substrat konnte eine Abschätzung zur statistischen Streuung der Bauteilkennwerte (V_{th} , μ , On- bzw. Off-Strom) erfolgen. Die Minima und Maxima der extrahierten Bauteilkennwerte liegen in der Regel um einen Faktor von 2-3 auseinander und die Standardabweichung beträgt etwa 30 %. Die Kenntnis des Ausmaßes der statistischen Abweichungen ermöglicht eine qualifizierte Bewertung der gefundenen Trends und Unterschiede in den Bauteileigenschaften, die später durch verschiedene Behandlungen hervorgerufen werden.

Somit konnte in diesem Teil gezeigt werden, unter welchen Bedingungen die Stabilität der Materialien gewährleistet ist bzw. unter welchen Bedingungen von einem stabilen Bauteilbetrieb der Transistoren ausgegangen werden kann. Im elektrischen Betrieb zeigen die Dioden und die Transistoren mit den unterschiedlichen Isolatoren vergleichbares Verhalten. Es konnte sowohl für die MIS-Dioden als auch für die OFETs gezeigt werden, dass bereits eine endliche Volumendotierung und Grenzflächenzustandsdichte vorliegt und welchen Einfluss dies auf den Bauteilbetrieb hat. Zusätzlich wurde demonstriert, dass eine Erhöhung der Temperatur eine Erhöhung der Beweglichkeit nach sich zieht. Für Temperaturbehandlungen wurde der Bereich unterhalb 90 °C als unkritisch identifiziert. Des Weiteren gilt es zu beachten, dass mit statistischen Schwankungen im Bereich von 30 % zu rechnen ist.

Teil II

Erzeugung und Besetzung der Defektzustände

In Teil I wurden die Eigenschaften und Stabilitäten der verwendeten Materialien und Bauteile im Bezug auf ihr thermisches, optisches und elektronisches Verhalten vorgestellt. Bei der elektrischen Charakterisierung wurde deutlich, dass das Halbleitermaterial P3HT eine Dotierung aufzeigt und eine merkliche Streuung der Bauteileigenschaften vorliegt. In diesem Teil der Dissertation werden die experimentellen Bedingungen vorgestellt, die zur Erzeugung von Änderungen bzw. von Instabilitäten in den Bauteileigenschaften führen. Die Instabilitäten werden gezielt generiert und deren Auswirkungen auf die Bauteileigenschaften bzw. die Ursachen für die Streuung der Bauteilkennwerte werden diskutiert.

Im ersten Abschnitt wird demonstriert, unter welchen Bedingungen sich vorhandene Defekt- bzw. Fallenzustände in den Bauteilen im Betrieb füllen lassen, und die physikalischen Hintergründe der während der Fallenbesetzung ablaufenden Prozesse werden diskutiert. Hierbei werden vor allem die elektrischen und optischen Parameter erarbeitet, die zur Erzeugung der Bauteilinstabilitäten nötig sind. Im zweiten Abschnitt werden die Prozesse der Fallenerzeugung in den Bauteilen aufgezeigt und deren Abhängigkeiten von äußeren Bedingungen (umgebende Atmosphären, elektrische Spannungen, optische Bestrahlung) werden diskutiert. Der Schwerpunkt der hier erfolgten Analysen liegt in der Variation der Umgebungsbedingungen und der Eindiffusion von Sauerstoff in die Bauteile. Sowohl das Entleeren der Fallenzustände und das damit verbundene Entfernen der Bauteilinstabilitäten als auch das Entfernen der Fallen selbst wird in Teil III dieser Dissertation behandelt.

7 Gezieltes Füllen der Fallen im Bauteilbetrieb

7.1 Elektrischer Betrieb und Änderungen der Bauteileigenschaften

In diesem Abschnitt wird beispielhaft aufgezeigt, unter welchen Bedingungen sich Instabilitäten in den Bauteileigenschaften ausbilden können, bzw. wie diese gezielt erzeugt werden können. In Abbildung 7.1a ist eine Transferkennlinienschar für die FETs mit PIC01 als Isolatormaterial dargestellt. Die Transistoren zeigen bei einem Durchlauf in Dunkelheit sowohl in Akkumulation als auch in Verarmung keine Änderungen im Bauteilverhalten und sind somit stabil (1). Auch bei einer Beleuchtung der Transistoren im Betrieb mit einem breiten Weißlichtspektrum durch das Auflichtmikroskop in reiner Akkumulation zeigen sich keine Änderungen in der Messkurve (2). Erfolgt allerdings eine Bestrahlung der Bauteile in Verarmung, so unterscheidet sich der Rücklauf deutlich vom Hinlauf (3). Der Off-Strom bei $V_G = +40\text{V}$ steigt um über zwei Größenordnungen an und auch der On-Strom ist im Rücklauf um ein Vielfaches erhöht. Die optisch induzierten Änderungen im Bauteil bleiben auch nach Abschalten der Lichtquelle erhalten und sind somit nicht auf einen temporären Photostrom unter Beleuchtung zurückzuführen (4). Eine erneute Bestrahlung der Bauteile (5) erzeugt die gleichen Änderungen, aber die Auswirkungen sind wesentlich geringer. Auch diese Änderungen bleiben in einem erneuten Durchlauf in Dunkelheit stabil (6). Nach vier Messdurchläufen unter Bestrahlung zeigen sich im Wesentlichen keine merklichen Änderungen mehr in den Bauteilcharakteristika (siehe auch Abbildung A.2b im Anhang).

Die Ursache für die beobachteten Bauteilinstabilitäten liegt in der bereits angesprochenen Generierung von Charge-Transfer-Complexen (CTCs) von P3HT in Kombination mit Sauerstoff [29, 30]. Der Sauerstoff kann in die P3HT-Schicht eindiffundieren und bildet mit dem Thiophen-Ring einen Komplex aus. Bei der Bestrahlung von P3HT mit Wellenlängen im sichtbaren Bereich werden Exzitonen generiert und bei angelegten Verarmungsspannungen im gateinduzierten Feld getrennt. Nach der Trennung der Exzitonen kann das freie Elektron vom Sauerstoff eingefangen werden und es bildet sich ein CTC aus. Mit Hilfe von Elektronen-Spinresonanz-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass der CTC einfach negativ geladen ist [30]. Die eingefangenen Elektronen sind stark lokalisiert und werden durch bewegliche Löcher kompensiert. Daraus ergibt sich eine p-Dotierung des Systems, was für die Erhöhung des Off-Stroms und die Verschiebung der Schwellspannung verantwortlich ist. In Akkumulation oder ohne angelegte Gatespannung beträgt die Lebensdauer eines Exzitons weniger als eine Nanosekunde [110, 125] und somit kann selbst unter Bestrahlung keine effiziente Trennung der Exzitonen erfolgen. Möglicherweise können die beobachteten Änderungen auch im elektrischen Betrieb ohne eine Bestrahlung der

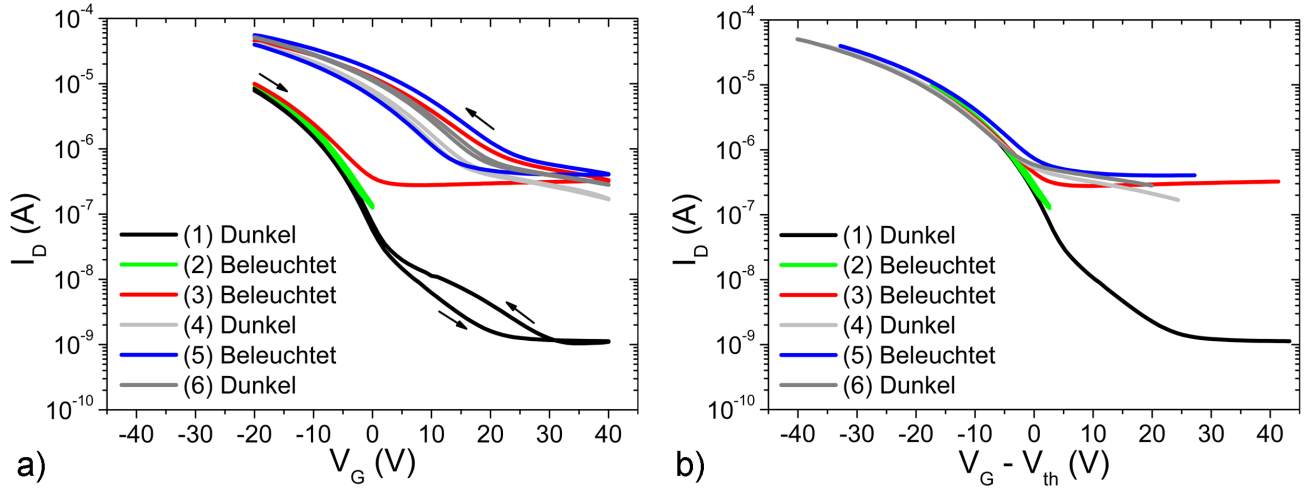


Abbildung 7.1: Beispielhafte Erzeugung der Bauteilinstabilitäten. a) Transferkennlinienschar für die Bauteile mit PIC01 als Isolatormaterial bei $V_D = -20$ V. Die charakterisierten Bauteile wurden unter ambienten Bedingungen hergestellt und gelagert. Die Nummerierung in der Legende gibt die Reihenfolge der Messungen an. Bei den Messdurchgängen (1), (4) und (6) wurden die Transistoren während der Messung nicht beleuchtet und bei den Durchgängen (2), (3) und (5) wurden die Transistoren im elektrischen Betrieb zeitgleich mit einem breiten Weißlichtspektrum der Mikroskoplampe innerhalb der Glovebox bestrahlt. b) Hinläufe der Transferkennlinien aus a), korrigiert um die extrahierten Schwellspannungen.

Bauteile induziert werden. Allerdings ist keine effiziente Injektion von Elektronen in P3HT durch die Au-Kontakte möglich und auch durch den Einsatz von geeigneten Kontakten mit kleiner Austrittsarbeit (beispielsweise Ca) sind sowohl die Beweglichkeit als auch die Lebensdauer der injizierten Elektronen in P3HT gering. Somit sind die Transistoren während der Dunkelmessung in Akkumulation und Verarmung stabil (1). Aufgrund der diskutierten Zusammenhänge bleiben die Bauteile in reiner Lochakkumulation auch unter Bestrahlung stabil (2) und die Instabilitäten in den FETs bilden sich erst bei einer Bestrahlung in Verarmung aus (3). Bei einer anschließenden Wiederholungsmessung in Dunkelheit bleiben die induzierten Änderungen im Wesentlichen erhalten und scheinen somit für ein gewisses Zeitfenster stabil zu sein. Die zeitliche Stabilität der generierten Änderungen in den Bauteileigenschaften wird in Teil III dieser Dissertation detailliert diskutiert.

In Abbildung 7.1a ist gezeigt, dass der Spannungsdurchlauf unter Beleuchtung in Verarmung einerseits den Off-Strom bei $V_G = +40$ V von 1 nA auf über 320 nA erhöht; andererseits ergibt sich im Rücklauf eine Erhöhung des On-Stroms bei $V_G = -20$ V von 10 μ A auf 40 μ A. Die Unterschiede zwischen Hin- und Rücklauf resultieren in einer Schwellspannungsverschiebung von -3,8 V auf +15,6 V um $\Delta V_{th} = +19,4$ V. Bei einer erneuten Beleuchtung der Bauteile steigt der Off-Strom bei $V_G = +40$ V von 320 nA auf 410 nA, der On-Strom bei $V_G = -20$ V von 40 μ A auf 55 μ A und die Schwellspannung verschiebt sich um +2,3 V auf 17,9 V. In Abbildung 7.1b sind die Hinläufe der Kurven aus Abbildung 7.1a, korrigiert um die extrahierten Schwellspannungen, dargestellt. Hier zeigt sich durch das Auftragen der gemessenen Drainströme als Funktion

der effektiven Gatespannung $V_G - V_{th}$, dass alle Messkurven im On-Bereich aufeinanderfallen. Somit ist die Schwellspannung ein geeigneter Parameter, um die induzierten Änderungen in den Bauteilen zu beschreiben. (Die Bauteile mit PMMA als Isolator zeigen die gleichen Instabilitäten und zum Vergleich sind die entsprechenden Transferkennlinien der Abbildung A.1 im Anhang zu entnehmen.) Durch Umformen von Gleichung 2.14a lässt sich die zusätzliche Dichte der eingefangenen Ladung $n_t = Q_t/e$ an der Grenzfläche über die Schwellspannungsverschiebung $\Delta V_{th} \approx +20\text{ V}$ nach Gleichung 7.1 bestimmen.

$$n_t = \frac{C_A \cdot \Delta V_{th}}{e} \quad (7.1)$$

Hieraus ergibt sich eine eingefangene Ladungsträgerdichte von $7,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ an der Grenzfläche. Für die Bauteile mit PMMA als Isolatormaterial zeigt sich im Wesentlichen das gleiche Verhalten. Allerdings ist die Schwellspannungsverschiebung bei identischer Behandlung mit ca. $+16\text{ V}$ etwas geringer. Die nach Gleichung 7.1 bestimmte Dichte an eingefangenen Ladungsträgern beträgt $6,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und ist somit vergleichbar zu den Bauteilen mit PIC01 als Isolator. Im Vergleich hierzu zeigte sich in den C - V -Kurven für die MIS-Dioden mit PIC01 noch eine geringere Defektdichte an der Grenzfläche als für die MIS-Dioden mit PMMA als Isolator. Aber die Änderungen durch die Bestrahlung sind bei den Bauteilen mit unterschiedlichen Isolatoren vergleichbar. Daraus lässt sich schließen, dass die Ausgangszustände abhängig vom Isolator und der Grenzfläche zu P3HT sind, dass sich aber die erzeugten Instabilitäten möglicherweise auf die grenzflächennahen Bereiche von P3HT lokalisieren lassen und somit nur eine schwache Abhängigkeit vom Isolator zeigen. In Analogie hierzu wurden eingefangene Ladungsträgerdichten von $10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ auch für die Grenzflächen von anderen Dielektrika in Kombination mit P3HT gefunden, wie z.B. SiO_2 [75], PI [121], Photoresist [122] oder PSQ [126]. Die Unterschiede in den Werten aus der Literatur rühren von unterschiedlich ausgebildeten Grenzflächen der verschiedenen Materialsysteme her, liegen aber in typischen Bereichen für Fallendichten an Grenzflächen von P3HT. Die Unterschiede der induzierten Änderungen in den Bauteilen mit PIC01 und PMMA liegen im Rahmen der bereits diskutierten Bauteilschwankungen und deren Ähnlichkeit lässt auf vergleichbare Grenzflächen zu P3HT schließen. Im Gegensatz zu den Verschiebungen in den Schwellspannungen ändern sich die extrahierten Feldeffekt-Beweglichkeiten der Bauteile nur maginal, andernfalls könnte keine Deckung der Kurven im On-Bereich in den Kennlinien in Abbildung 7.1b erreicht werden.

Nach der Korrektur auf die effektive Gatespannung $V_G - V_{th}$ fallen zwar die On-Bereiche aufeinander, aber es zeichnen sich deutliche Unterschiede im Off-Bereich vor und nach der Bestrahlung ab. Einerseits deutet der fallende Off-Strom bei steigender positiver Gatespannung auf die bereits diskutierte Volumendotierung in P3HT hin, da bei stärkerer Verarmung das

durchflutete Volumen reduziert wird. Andererseits zeigt sich durch die Abnahme des Stroms bei stärkerer Verarmung, dass die Dichte an mobilen Löchern im Volumen von P3HT deutlich reduziert werden kann. Aus dem Verlauf des Off-Stroms kann prinzipiell eine Abschätzung des Dotiergrades über die Breite der Verarmungszone W_D erfolgen [32, 75]. Unter der Annahme, dass die Dotierung in erster Näherung homogen verteilt ist und sich die Verarmung gleichmäßig im Kanal ausbildet, lässt sich durch Einsetzen der Gleichungen 2.14b und 5.1 und durch Umformen von Gleichung 7.2a die Dotierkonzentration nach Gleichung 7.2b bestimmen [32, 75].

$$W_D = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r,P3HT}}{C_i} \left(\sqrt{1 + \frac{2C_i^2 V_{off}}{e n_A \epsilon_0 \epsilon_{r,P3HT}}} - 1 \right) \quad (7.2a)$$

$$n_A = \frac{2V_{off} \epsilon_0 \epsilon_{r,P3HT} \epsilon_{r,Isolator}}{e \cdot (\epsilon_{r,Isolator} d_{P3HT}^2 + 2\epsilon_{r,P3HT} d_{P3HT} d_{Isolator})} \quad (7.2b)$$

In dieser Gleichung ist V_{off} die Verarmungsspannung, an der die Breite der Verarmungszone der Schichtdicke des Halbleiters entspricht. Bei V_{off} ist die Halbleiterschicht vollständig verarmt. Bei $V_G = V_{off}$ geht der Drainstrom gegen Null bzw. erreicht das experimentelle Detektionslimit. In dem verwendeten Aufbau liegt das Detektionslimit im Bereich von 1pA, aber der kleinste gemessene Drainstrom in Abbildung 7.1b beträgt 1nA. Somit lässt sich der Halbleiter bei den angelegten Spannungen offensichtlich nicht vollständig verarmen und die Verarmungsspannung liegt außerhalb des Messbereichs. Beim Anlegen einer größeren Verarmungsspannung erfolgt ein elektrischer Durchbruch und die Bauteile werden zerstört. Auch die Interpolation des Kurvenverlaufs zur Bestimmung von V_{off} liefert keine sinnvollen Werte bei vertretbaren Fehlerbalken. Die Methodik lieferte für P3HT-basierte OFETs in Bottom-Gate-Geometrie mit SiO_2 als Isolator Dotierkonzentrationen im Volumen von $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [75], ist aber für die hier verwendeten Bauteile offensichtlich nicht anwendbar. Möglicherweise lässt sich das untersuchte P3HT-Volumen nicht ohne weiteres vollständig verarmen. Dennoch sind die Dotierkonzentrationen, die mit Hilfe der Mott-Schottky-Analyse an den MIS-Dioden und aus den Ausgangskennlinien der OFETs bestimmt wurden, mit $0,9 \cdot 10^{16} - 2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in guter Übereinstimmung mit den angegebenen Werten aus der Literatur.

Die Auswirkungen der erzeugten Instabilitäten zeigen sich analog zu den Transistoren auch in den C-V-Kennlinien der MIS-Dioden. In Abbildung 7.2 sind zusätzlich zu den Kurven aus Abbildung 5.2 auch die C-V-Kurven der MIS-Dioden unter Beleuchtung dargestellt. Es zeigen sich keine Unterschiede der Eigenschaften in Akkumulation mit und ohne Beleuchtung. Allerdings ändern sich sowohl für die Proben mit PMMA als auch für die Proben mit PIC01 als Isolatormaterial die Bauteileigenschaften unter Beleuchtung, sobald die Bauteile unter Verarmungsspannungen betrieben werden. Der Hinlauf zeigt eine Änderung der Steigung im Bereich der Flachbandspan-

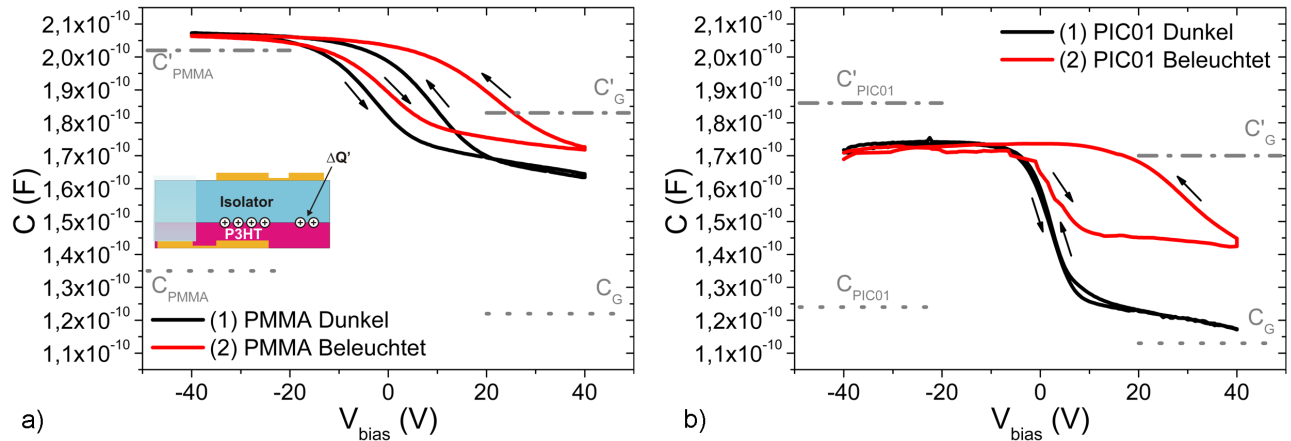


Abbildung 7.2: Impedanzspektroskopie an den MIS-Dioden mit einer Elektrodenfläche von 2 mm^2 . Die charakterisierten Bauteile wurden unter ambienten Bedingungen hergestellt und gelagert. Die Nummerierung in der Legende gibt die Messreihenfolge an: Beim Durchgang (1) wurden die Bauteile nicht beleuchtet und beim Durchgang (2) wurden die Bauteile mit einem breiten Weißlichtspektrum beleuchtet. a) Die Kapazität der MIS-Diode mit PMMA als Funktion der angelegten Spannung bei einer Wechselspannung von 2 V mit einer Frequenz von 133 Hz unter Verwendung des Parallelmodells. b) Die Kapazität der MIS-Diode mit PIC01 als Funktion der angelegten Spannung bei einer Wechselspannung von 2 V mit einer Frequenz von 133 Hz unter Verwendung des Parallelmodells.

nung und eine erhöhte Kapazität in Verarmung. Sowohl die Änderung der Steigung als auch die erhöhte Kapazität sind ein Zeichen für eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte [119]. Beim Rücklauf bildet sich für beide Proben durch die Beleuchtung eine stärkere Hysterese aus und die Flachbandspannung verschiebt sich für die Bauteile mit PMMA um $+20\text{ V}$ und für die Bauteile mit PIC01 um $+25\text{ V}$. Diese Spannungen entsprechen nach Gleichung 5.3 einer zusätzlichen Grenzflächenladungsdichte von $8,4 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ für die Bauteile mit PMMA und von $9,5 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ für die Bauteile mit PIC01 als Isolator. Dies entspricht im Wesentlichen den zuvor bestimmten Schwellspannungsverschiebungen der OFETs. Damit zeigen die Bauteile unabhängig von ihrem Isolatormaterial nach der Beleuchtung eine vergleichbare Menge an besetzten Zuständen an der Grenzfläche. Dies ist eine interessante Beobachtung, da sich bei der Vermessung der Bauteile im Dunklen im Vergleich zu den MIS-Dioden mit PMMA eine wesentlich geringere Besetzung an Grenzflächenzuständen bei den Bauteilen mit PIC01 gezeigt hatte. Vermutlich ist die Instabilität in erster Linie auf das grenzflächennahe Volumen von P3HT zurückzuführen, das durch die optisch generierten Elektronen im P3HT gefüllt wird. Das Besetzen der Grenzflächenzustände unter Beleuchtung erfolgt für die Bauteile mit unterschiedlichen Isolatoren nahezu identisch.

In Analogie zu der Diskussion in Teil I ist die Erhöhung der Kapazität in Verarmung auf zusätzliche, optisch generierte Ladungen unterhalb der Kontaktpads zurückzuführen und nähert sich aufgrund der optisch generierten und eingefangenen Ladung weiter der Kapazität für eine Fläche von 3 mm^2 an. Mit Hilfe der bereits eingeführten Mott-Schottky-Analyse nach Gleichung 5.2 werden die Änderungen in den Dotierkonzentrationen bestimmt. Hier erhöht sich die Dotierung für die Bauteile mit PMMA als Isolatormaterial auf $3,07 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ und für die Bauteile mit

Tabelle 7.1: Kennwerte der Bauteile nach optisch induzierter Instabilität.

Parameter	MIS-Dioden mit PMMA	MIS-Dioden mit PIC01
Verschiebung ΔV	+20 V	+25 V
n_G	$8,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$
n_A	$2,7 - 3,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$0,7 - 1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
	OFETs mit PMMA	OFETs mit PIC01
Verschiebung ΔV_{th}	$\cong +16 \text{ V}$	$\cong +20 \text{ V}$
n_G	$6,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$
n_A	$2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

PIC01 auf $1,59 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die Werte für die Volumendotierungen sind vergleichbar mit den Werten, die bereits von anderen Arbeitsgruppen für die Dotierung von P3HT publiziert wurden [75, 127]. Vor der Beleuchtung der Dioden zeigten sich für die Bauteile mit verschiedenen Isolatoren deutliche Unterschiede sowohl in der Dichte besetzter Grenzflächenzustände als auch in der Volumendotierung. In beiden Fällen wiesen die Bauteile mit PIC01 eine geringere Dotierung und eine kleinere Grenzflächenzustandsdichte auf. Die Änderungen durch die Beleuchtung in Verarmung sind für die Bauteile in vergleichbaren Bereichen. In Tabelle 7.1 sind die diskutierten Änderungen zusammengefasst. Hier wird erneut deutlich, dass vergleichbare Änderungen unabhängig vom Isolatormaterial auftreten und die resultierenden Dotierkonzentrationen für die verwendeten Isolatoren ähnlich sind. Somit zeigt sich, dass die Charakteristika der Bauteile in Abhängigkeit von den verwendeten Isolatoren zwar unterschiedliche Ausgangszustände besitzen (z.B.: Off-Strom, Flachband- / Schwellspannung), dass aber die optisch induzierten Änderungen vergleichbar und gegebenenfalls im Halbleitersystem P3HT zu suchen sind.

Zusammenfassend konnten hier die elektrischen Bedingungen demonstriert werden, die zur Erzeugung einer optisch induzierten Instabilität in den Bauteileigenschaften führen. Das Bestrahlen der Bauteile in Verarmung erzeugt Exzitonen, die im elektrischen Feld getrennt werden und Elektronen besetzen die sauerstoffinduzierten Defektzustände. Dies hat eine positive Verschiebung der Schwell- / Flachbandspannung und eine Erhöhung des Off-Stroms bzw. der Leitfähigkeit zur Folge. Die Verschiebungen der Spannungen und der Anstieg im Off-Strom sind auf eingefangene Ladungen an der Grenzfläche bzw. im Volumen zurückzuführen. Die Auswirkungen der Änderungen sind für die Bauteile mit den verschiedenen Isolatormaterialien vergleichbar. Die Ausgangszustände haben sich abhängig von den Isolatoren noch deutlich unterschieden. Somit ist die Ursache für die Änderungen wahrscheinlich im P3HT lokalisiert.

7.2 Änderungen in Abhängigkeit von der eingestrahnten Wellenlänge

Nach der beispielhaften Erzeugung der Bauteilinstabilität und der Diskussion der Auswirkungen auf die Bauteilkennwerte und der zugrunde liegenden Prozesse, werden in diesem Abschnitt die

optischen Abhängigkeiten bei der Erzeugung der Instabilität untersucht. Zuvor konnte gezeigt werden, dass die Bauteile in Verarmung betrieben werden müssen, damit eine effiziente Trennung der optisch generierten Exzitonen erfolgen kann. Im Folgenden werden die kritischen Wellenlängen aufgezeigt, die zur Generierung von Exzitonen und der damit verbundenen Besetzung der Fallenzustände nötig sind. Im ersten Schritt erfolgt die Bestrahlung der Proben mit dem Weißlichtspektrum des Auflichtmikroskops und durch den Einsatz der in Abbildung 3.6 charakterisierten Filter werden unterschiedliche Wellenlängenbereiche selektiert. In Abbildung 7.3 sind die extrahierten Schwellspannungsverschiebungen dargestellt, die durch eine Bestrahlung der Probe induziert werden. Hier zeigt sich, dass es mit allen Wellenlängenbereichen (weiß, rot, gelb, grün, blau) möglich ist, die Schwellspannungsverschiebung zu induzieren. Die größte Schwellspannungsverschiebung pro Bestrahlungsschritt erfolgt bei der Beleuchtung mit Weißlicht ohne Filter, darauf folgen die Filter gelb, rot, grün und zuletzt blau. Diese Reihenfolge entspricht, wie bereits in Abbildung 3.6b gezeigt, der Reihenfolge der energetischen Strahlungsdichte, beginnend mit der Größten. Einerseits deutet dies darauf hin, dass die Schwellspannungsverschiebung umso größer ist desto mehr Photonen eingestrahlt werden. Andererseits verdeutlicht diese Beobachtung, dass sich die Bauteilinstabilitäten mit unterschiedlichen Wellenlängenbereichen erzeugen lassen, vermutlich auch weil alle hier eingestrahlten Wellenlängen im Absorptionsbereich von P3HT liegen.

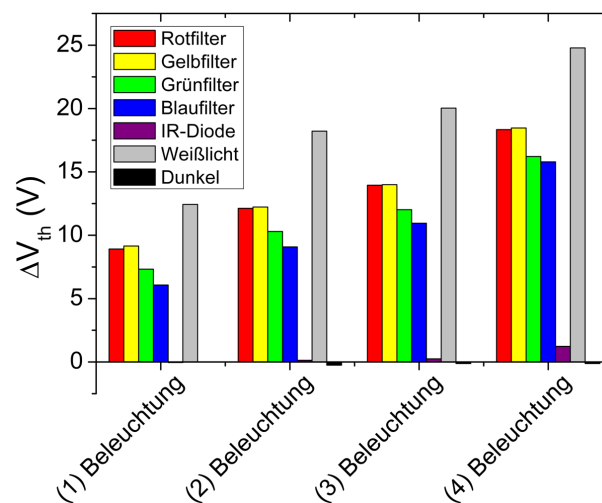


Abbildung 7.3: Schwellspannungsverschiebung der Transistoren mit PIC01 als Isolator material als Funktion der eingestrahlten Wellenlänge. Die Proben wurden zur Erzeugung der Instabilität analog zu dem unter Abschnitt 7 beschriebenen Vorgehen bestrahlt. Zusätzlich aufgetragen ist die extrahierte Schwellspannung nach einer identischen Behandlung in Dunkelheit.

Zusätzlich hierzu erfolgte eine Bestrahlung der Bauteile mit unterschiedlichen IR-Dioden. Bei der Bestrahlung mit der ELD-880-525 mit einer Peakleistung bei 880 nm und einer FWHM (engl.: Full width half maximum) von 55 nm zeigte sich ebenfalls eine sehr geringe positive Schwellspannungsverschiebung. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass bereits Energien unterhalb der Fundamentalabsorption von P3HT ausreichen, um Fallenzustände in der Energielücke zu besetzen.

Somit scheinen nach Gleichung 2.8 Energien im Bereich von 1,3-1,5 eV für eine Besetzung der Fallen bereits ausreichend zu sein. Aufgrund von Defekten und auch der Gaußverteilung der HOMO- und LUMO-Zustände befinden sich in der Energielücke von P3HT eine endliche Anzahl an Zuständen, die durch eine optische Bestrahlung unterhalb der Fundamentalabsorption entleert oder besetzt werden können. Unter der Annahme einer Energielücke von $1,9 \text{ eV} \hat{=} 650 \text{ nm}$, einer Verteilungsbreite von $\approx 100 \text{ meV}$ und einer Normalverteilung der Zustände kann über einfache Stochastik der Anteil an Zuständen in der Energielücke abgeschätzt werden. Demnach liegen im Energiebereich von $\pm 2\sigma$ etwa 95,45 % aller Zustände; für fast 5 % aller Zustände reichen Energien im Bereich von 1,5 eV zur Anregung aus, was eine mögliche Erklärung für die beobachteten geringen Verschiebungen unter Bestrahlung der Bauteile mit 880 nm ist. Des Weiteren können auch bereits eingefangen Elektronen im System vorliegen, welche durch eine IR-Bestrahlung angeregt werden können. Möglicherweise führt die Komplexierung von P3HT und O_2 bereits zu einer energetischen Absenkung der LUMO-Zustände von P3HT und eine Besetzung der Zustände kann bereits mit geringeren Energien erfolgen. Die Bestrahlung mit den anderen IR-Dioden mit Wellenlängen von 1050-1550 nm ($\hat{=} 1,2 - 0,8 \text{ eV}$) lieferten keine messbaren Unterschiede in den Transferkennlinien. Aufgrund der Breite der Gaußverteilungen liegen in dem Energiebereich von ca. 1,1 eV auch nur weniger als 0,3 % aller Zustände. Eine Abschätzung zu der energetischen Lage der sauerstoffinduzierten Zustände und die zugehörige Diskussion der Ergebnisse wird in Teil III dieser Dissertation erfolgen. Die Besetzung der vorhandenen Komplexe erfolgt allerdings wesentlich effizienter bei der Bestrahlung mit Wellenlängen im Absorptionsbereich von P3HT.

Zur Bestimmung der kritischen Wellenlänge für eine effiziente Besetzung der Fallen, werden die Bauteile mit monochromatischem Licht beleuchtet und als Indikator für die Änderungen wird die Reaktion des Off-Stroms verwendet. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Das sukzessive Reduzieren der Wellenlänge von 1000 nm auf 600 nm zeigt, dass sowohl für die Bauteile mit PMMA als Isolatormaterial als auch für die Bauteile mit PIC01 Wellenlängen oberhalb von 670 nm keine signifikanten Änderungen im Off-Strom hervorrufen. Ab einer Wellenlänge von 670 nm steigt der Off-Strom sprunghaft an. Somit erfolgt eine effiziente Generierung der Exzitonen mit anschließender Trennung im gateinduzierten Feld ab Wellenlängen im Bereich der Fundamentalabsorption. Die kritische Wellenlänge zur Erzeugung der Bauteilinstabilitäten beträgt somit 670 nm. Aufgrund der Gaußverteilung der Zustände können allerdings auch größere Wellenlängen leichte Änderungen im Bauteilverhalten induzieren. Die Beobachtungen bei den zuvor erfolgten Bestrahlungen durch das Auflichtmikroskop sind im Einklang mit diesen Ergebnissen und mit bereits gefundenen optisch induzierten Instabilitäten in P3HT-basierten Bauteilen. In den Arbeiten von Taylor *et al.* wurde an MIS-Dioden eine kritische Wellenlänge von 650 nm gefunden [121, 126], Meijer *et al.* berichten von 700 nm [74], Lancaster *et al.* von

600 nm [128]. Damit stimmen die hier gefundenen Werte gut mit den Werten aus der Literatur überein.

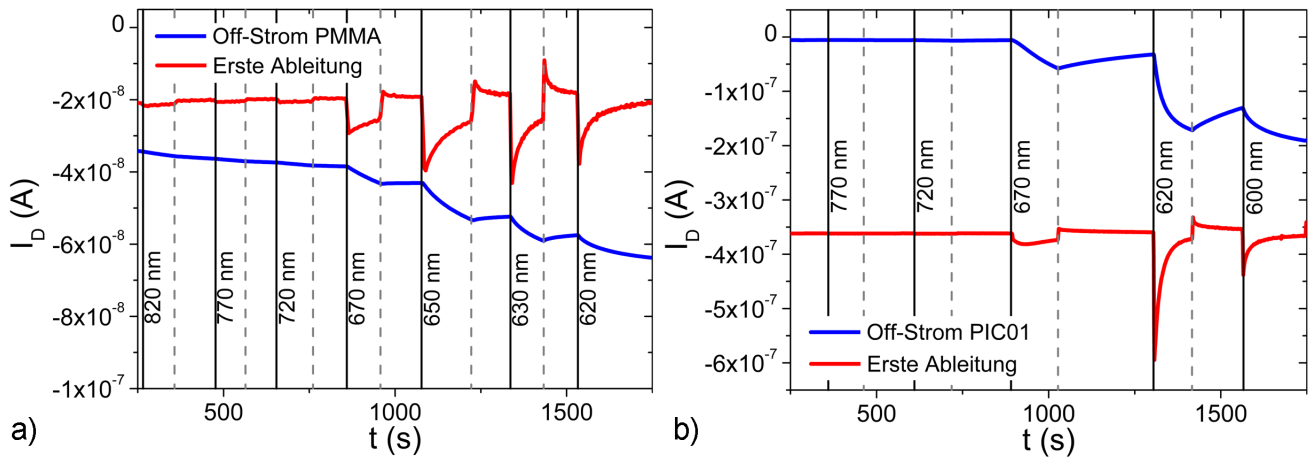


Abbildung 7.4: a) Off-Strom und die erste Ableitung des Off-Stroms der Transistoren mit PMMA als Isolormaterial bei $V_D = -20\text{V}$ und $V_G = +40\text{V}$ als Funktion der eingestrahnten, monochromatischen Wellenlänge. Bei den durchgezogenen Linien beginnt die Bestrahlung der Bauteile mit der angegebenen Wellenlänge und die grau-gestrichelten Linien markieren den Zeitpunkt des Ausschaltens der Bestrahlungsquelle. b) Off-Strom und die erste Ableitung des Off-Stroms als Funktion der eingestrahnten, monochromatischen Wellenlänge für die Transistoren mit PIC01 als Isolormaterial bei $V_D = -20\text{V}$ und $V_G = +40\text{V}$. Bei den durchgezogenen Linien beginnt die Bestrahlung der Bauteile mit der angegebenen Wellenlänge und die grau-gestrichelten Linien markieren den Zeitpunkt des Ausschaltens der Bestrahlungsquelle. Die Halbwertsbreite des Monochromators liegt im Bereich von $\pm 5\text{ nm}$; die Wellenlänge wurde in Schritten von 20 nm sukzessive reduziert.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass eine Beleuchtung der Bauteile mit Wellenlängen im Bereich der Absorption von P3HT zu einer schnellen und effizienten Erzeugung der Instabilität führt. Als kritische Obergrenze der Wellenlängen zur effizienten Generierung von Exzitonen und der damit verbundenen Besetzung der Fallenzustände konnte der Bereich der Fundamentalabsorption bei 670 nm identifiziert werden. Aufgrund der Gaußverteilung der Zustände ist es allerdings auch möglich, mit niederenergetischeren Photonen Fallenzustände innerhalb der Energielücke zu füllen. Dies erfolgt allerdings mit wesentlich geringerer Effizienz und bei identischer Bauteilbehandlung entstehen nur geringe Schwellspannungsverschiebungen. Durch den Einsatz verschiedener IR-Dioden kann der Bereich von $880 \pm 55\text{ nm}$ bzw. $1,50\text{ eV}$ nach Gleichung 2.8 als Grenzwert definiert werden.

8 Sauerstoffinduzierte Defektzustände als Ursache für die Bauteilinstabilitäten

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, unter welchen Bedingungen sich Instabilitäten in den P3HT-basierten Bauteilen ausbilden. Bei einer Bestrahlung der Bauteile mit Wellenlängen im Bereich der Fundamentalabsorption und gleichzeitigem Betrieb in Verarmung ändern sich die Bauteileigenschaften aufgrund einer Volumendotierung und der Besetzung von Grenzflächenzuständen. In diesem Abschnitt wird nun der Ursprung dieser Zustände, die optisch gefüllt werden können, untersucht und diskutiert. Zur Überprüfung der Ursachen für die Bauteilinstabilitäten, die teils aus der Literatur bekannt sind, werden die Bauteile verschiedenen Atmosphären mit unterschiedlichen Sauerstoff- und Wasseranteilen ausgesetzt und anschließend charakterisiert.

8.1 Auswirkungen unterschiedlicher Atmosphären

In Abbildung 8.1 sind die extrahierten Schwellspannungen der OFETs als Funktion der Behandlungsschritte in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen dargestellt. Bei der Charakterisierung der Bauteile in der stickstoffgefüllten Glovebox direkt nach der Auslagerung zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede in den Ausgangszuständen in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen (1). Die FETs mit PIC01 als Isolator zeigen zu Beginn leicht negative Schwellspannungen, die alle zwischen 0 V und -3 V liegen; die FETs mit PMMA als Isolator liefern leicht positive Schwellspannungen im Bereich von +3 V bis +4 V. Nach der Erzeugung der Instabilität durch eine Beleuchtung der Bauteile in Verarmung (2) zeigt sich für die Bauteile, die an reinem Sauerstoff ausgelagert wurden, die größte Schwellspannungsverschiebung von +25 V für die Bauteile mit PIC01 und +13 V für die Bauteile mit PMMA als Isolator. Die geringste Verschiebung von je +4 V zeigen die Bauteile unabhängig vom Isolator nach der Auslagerung in der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre. Die Werte für die Bauteile, die unter ambienten Bedingungen ausgelagert wurden, liegen mit +21 V für PIC01 und +10 V für PMMA dazwischen und damit nur geringfügig hinter den Werten für die Auslagerung an reinem Sauerstoff. Daraus wird deutlich, dass die Schwellspannungsverschiebung umso größer ist, je höher der Sauerstoffgehalt während der Auslagerung ist. Somit gibt es eine direkte Korrelation zwischen der erzeugten Instabilität und dem vorhandenen Sauerstoff. Der geringe Unterschied der Schwellspannungsverschiebungen der Proben, die an reinem Sauerstoff, und derjenigen, die unter ambienten Bedingungen lagerten, lässt vermuten, dass eine begrenzte Anzahl an freien Plätzen für die Sauerstoffmoleküle in der Polymerstruktur vorliegt und dass diese bereits unter ambienten Bedingungen nahezu voll besetzt ist. Nach Abdou *et al.* haben die CTCs unter ambienten Bedingungen einen Abstand von etwa 32 Thiophenringen, was ca. 12 nm entspricht

[30]. Lür *et al.* bestimmten den Abstand der Sauerstoffmoleküle bei einem Sauerstoffdruck von 1 bar zu 5,5 nm [51].

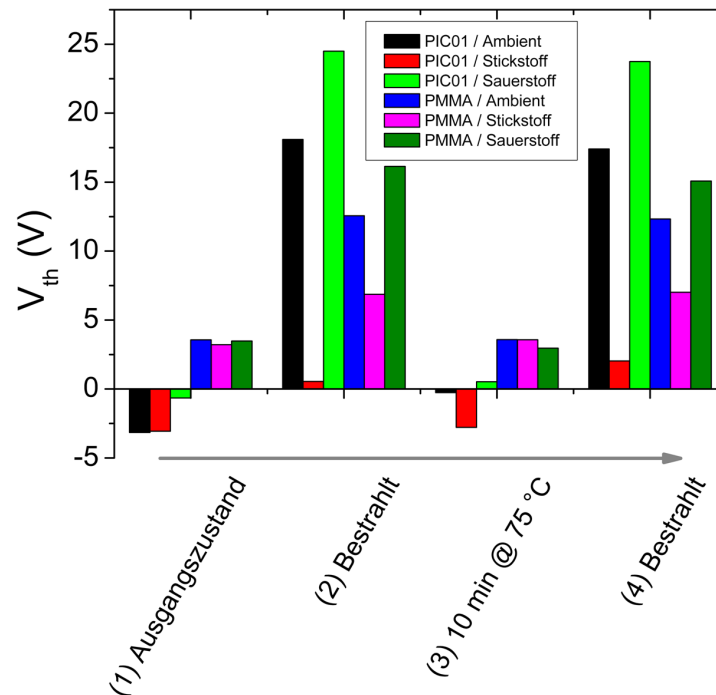


Abbildung 8.1: Schwellspannungsverschiebungen in Abhängigkeit vom Isolatormaterial und von den Auslagerungsbedingungen. Die Bauteile wurden an reinem Sauerstoff, in der Glovebox unter inerter Stickstoffatmosphäre und unter ambienten Umgebungsbedingungen ($[O_2] \approx 20\%$, $RH \approx 40\%$) ausgelagert. Aufgetragen ist die extrahierte Schwellspannung als Funktion der Behandlungsschritte. Nach der Auslagerung wurden die Bauteile charakterisiert (1), beleuchtet (2), thermisch stimuliert entladen (3) und wieder beleuchtet (4). In der Legende sind die verwendeten Isolatoren und die Auslagerungsbedingungen angegeben. Zwischen der ersten (1) und der letzten (4) Messung liegt für alle Bauteile ein Zeitraum von weniger als einer Stunde.

Des Weiteren wurde in der vorliegenden Dissertation durch eine Auslagerung der Proben in einem Klimaschrank ($RH \approx 95\%$) und einem Trockenschrank ($RH \approx 15\%$) zusätzlich auch die Luftfeuchtigkeit variiert. Die Ergebnisse hierzu sind nicht explizit dargestellt, da eine Variation der Luftfeuchtigkeit im Wesentlichen keine Änderungen in den Bauteilkennwerten nach sich zieht. Diese Beobachtungen sind auf die Verkapselung von P3HT durch die schützende Isolatorschicht, die einen Einfluss von adsorbierten Wassermolekülen minimiert, in der Top-Gate Geometrie zurückzuführen [65, 72]. Andere Arbeitsgruppen konnten bereits aufzeigen, dass bei direktem Kontakt von feuchter Luft mit P3HT in der Bottom-Gate Bauweise eine Adsorption der polaren Wassermoleküle an der P3HT-Oberfläche erfolgt und sich die Bauteileigenschaften ändern [52, 129]. Das Abscheiden einer zusätzlichen Passivierungsschicht (Photoresist, Paraffin, PMMA oder PS) auf die P3HT-Schicht in Bottom-Gate Bauteilen verhindert das Auftreten der wasserinduzierten Änderungen [65, 129]. Der Einsatz eines P3HT/PMMA-Blends ermöglicht sogar den Betrieb von Transistoren mit einem kontaktierten Wassertropfen als Top-Gate [130]. Neben den elektronischen Einflüssen von Wassermolekülen konnte durch Hintz *et al.* gezeigt

werden, dass ein feuchtes Stickstoff-Gas keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften von P3HT besitzt, dass aber Sauerstoff die optischen Eigenschaften von P3HT merklich beeinflusst [26]. Auch Zhuo *et al.* zeigten, dass Wasser nur in Kombination mit Sauerstoff einen Einfluss auf P3HT besitzt [64]. Somit sind die Änderungen der elektrischen Bauteileigenschaften auf die bereits diskutierten Sauerstoff-P3HT Komplexe zurückzuführen.

Die Auslagerung der Transistoren an sauerstoffhaltigen Bedingungen hat auch einen deutlichen Einfluss auf die Streuung der Bauteilkennwerte. Dies ist in Abbildung 8.2 dargestellt. In Analogie zu Abbildung 5.4 sind hier die On/Off-Verhältnisse, die Beweglichkeiten und die Schwellspannungen der beiden Bauteilserien als Funktion der Auslagerungsbedingungen aufgetragen. Die Bauteile werden zum einen in der Glovebox unter inerter Stickstoffatmosphäre und zum anderen unter ambienten Umgebungsbedingungen ($[O_2] \approx 20\%$, $RH \approx 40\%$) ausgelagert. In Abbildung 8.2a ist gezeigt, dass durch die Auslagerung an ambienten Bedingungen das On/Off-Verhältnis der Transistoren mit PMMA als Isolator deutlich sinkt, während es für die Transistoren mit PIC01 relativ stabil bleibt. Der Hauptgrund für das geringere On/Off-Verhältnis ist eine Erhöhung des Off-Stroms bei vergleichbarem On-Strom der Bauteile (siehe Abschnitt 5.2), was auf eine Volumendotierung des Systems durch den Sauerstoff zurückzuführen ist [30]. Das stabilere Verhalten der Bauteile mit PIC01 ist möglicherweise auf unterschiedliche Diffusivitäten von Sauerstoff in PIC01 zurückzuführen, was im nächsten Abschnitt diskutiert werden soll. In Abbildung 8.2b ist gezeigt, dass die Standardabweichung der Mobilität durch die Auslagerung an einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre deutlich steigt, von etwa 30 % auf 50 %. Ein möglicher Grund hierfür ist die erhöhte Ladungsträgerdichte durch die Dotierung und die bereits erläuterte Ladungsträgerdichteabhängigkeit der Beweglichkeit. In Abbildung 5.4c sind die extrahierten Schwellspannungen der unterschiedlichen Bauteile in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen dargestellt. Für die Bauteile mit PMMA als Isolator zeigen sich nach der Auslagerung unter ambienten Bedingungen große Unterschiede in den Schwellspannungen mit Werten zwischen -3 und +14 V bei einer Streuung von über 3 V. Die Gründe für diese positiven Werte können besetzte Elektronenfallen oder eine p-Dotierung sein. Dadurch liefern die Transistoren bereits im Off-Zustand einen recht hohen Strombeitrag, der das On/Off-Verhältnis deutlich reduziert. Für die Bauteile mit PIC01 als Isolatormaterial zeigt sich hier erneut ein stabiles Verhalten unabhängig von den Auslagerungsbedingungen.

Neben den sauerstoffinduzierten Änderungen in den Bauteileigenschaften nach einer Bestrahlung (2) ist in Abbildung 8.1 auch gezeigt, dass sich die Änderungen durch eine Temperaturbehandlung entfernen lassen (3). Direkt nach der Bestrahlung und der anschließenden Charakterisierung wurden die Bauteile für 10 min einer Temperatur von 75 °C ausgesetzt. Nach dieser Behandlung reduzierte sich die Schwellspannung wieder auf den Ausgangswert. Nach den Charakterisierungen der Materialien in Teil I dieser Dissertation ist klar, dass sich in diesem Temperaturbereich die Materialien stabil verhalten und somit materialspezifische Änderungen

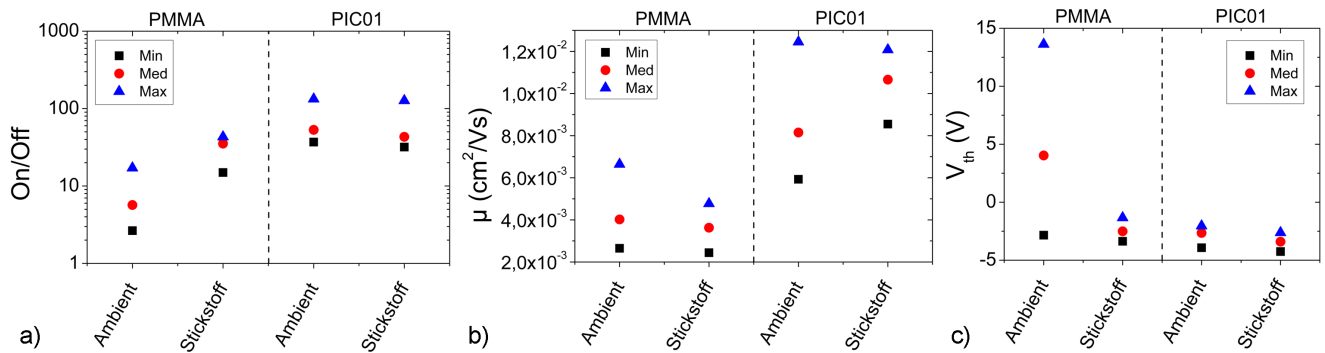


Abbildung 8.2: Darstellung der statistischen Schwankungen der Bauteilkennwerte von 16 Transistoren einer Bauteilserie auf einem Substrat als Funktion der Auslagerungsbedingungen und in Abhängigkeit von den verwendeten Isolatoren. a) On/Off-Verhältnisse, b) Beweglichkeiten, c) Schwellspannungen.

ausgeschlossen werden können. Damit wird deutlich, dass es sich bei den hier durchgeführten Bauteilbehandlungen um reversible Prozesse handelt und keine irreversiblen Schädigungen der Bauteile für die Änderungen in den Bauteilkennwerten verantwortlich sind. Der Ausleseprozess ist technologisch interessant für eine reversible Regeneration der Bauteile und ist vermutlich auf einen thermisch aktivierten Entladeprozess der besetzten Zustände zurückzuführen. Zusätzlich ist gezeigt, dass sich durch eine erneute Bestrahlung der Transistoren unabhängig von Isolatormaterial und Auslagerungsbedingungen die Schwellspannungsverschiebung erneut optisch induzieren lässt (4). Somit treten keine irreversiblen Änderungen in den Bauteilen innerhalb dieser Messabfolge auf. Hieraus lassen sich zwei wesentliche Punkte folgern: Einerseits lassen sich die Zustände thermisch induziert entleeren und andererseits hat diese thermische Behandlung keinen Einfluss auf die Anzahl an sauerstoffinduzierten Zuständen, da sich diese erneut befüllen lassen. Nach dieser Erkenntnis soll im nächsten Abschnitt die Eindiffusion von Sauerstoff in die Bauteile untersucht und diskutiert werden.

8.2 Eindiffusion von Sauerstoff in die Bauteile

Zur Untersuchung der Eindiffusion von Sauerstoffmolekülen in die Bauteile werden die Transistoren vor der Messreihe in der Glovebox gelagert, charakterisiert und anschließend ambienten Bedingungen ausgesetzt, bevor eine erneute Charakterisierung erfolgt. Nach dem Kontakt mit Sauerstoff werden die Bauteilinstabilitäten in den Transistoren erzeugt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.3 als Funktion der Auslagerungszeit an Sauerstoff abhängig vom Isolatormaterial dargestellt. In Abbildung 8.3a sind die extrahierten Schwellspannungen für die Bauteile mit PIC01 und für die Bauteile mit PMMA als Isolatormaterial aufgetragen. Hier zeigt sich, dass die Schwellspannung für die Bauteile mit PIC01 bereits nach wenigen Stunden an einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei einem Wert von +25 V sättigt. Die anschließenden Schwankungen sind statistischer Natur, da eine Vielzahl identisch prozessierter Transistoren charakterisiert wurde.

Im Vergleich hierzu sättigt die Schwellspannung der Bauteile mit PMMA wesentlich langsamer und erreicht erst nach vier Tagen Auslagerungszeit einen Wert von +17 V. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Diffusion des Sauerstoffs durch die PMMA-Schicht langsamer erfolgt als die Diffusion durch die PIC01-Schicht. Es zeigt sich erneut, dass die Bauteile mit PIC01 als Isolator zwar in ihrer Leistungsfähigkeit (höhere Beweglichkeit, besseres On/Off-Verhältnis und geringere Defektdichten, siehe Tabelle 5.3) etwas besser sind als die Bauteile mit PMMA, aber dafür sind die Bauteile mit PIC01 anscheinend anfälliger (Es ergeben sich größere Schwellspannungsverschiebungen nach kürzerer Zeit bei vergleichbaren Defektdichten nach der Erzeugung der Instabilitäten.) gegen die sauerstoffinduzierten Änderungen.

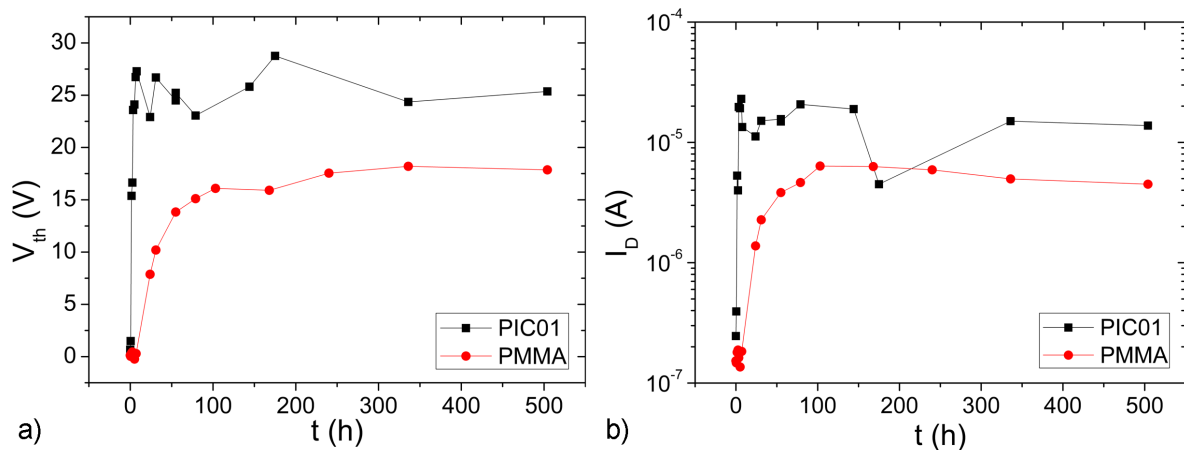


Abbildung 8.3: Eindiffusion des Sauerstoffs in die Bauteile. a) Schwellspannungen der OFETs nach Erzeugung der Instabilität als Funktion der Auslagerungszeit unter ambienten Bedingungen in Abhängigkeit von den Isolatormaterialien. b) Off-Strom der OFETs bei $V_D = -20$ V und $V_G = 0$ V nach Erzeugung der Instabilität als Funktion der Auslagerungszeit unter ambienten Bedingungen in Abhängigkeit von den Isolatormaterialien. Jeder Messpunkt stammt von einem anderen, identisch prozessierten Transistor.

In Abbildung 8.3b sind die Off-Ströme der Bauteile bei $V_D = -20$ V und $V_G = 0$ V nach Erzeugung der Instabilität als Funktion der Auslagerungszeit unter ambienten Bedingungen in Abhängigkeit vom Isolatormaterial aufgetragen. Diese zeigen die gleichen Trends wie bereits die Schwellspannungen. Bei den Bauteilen mit PIC01 steigen die Ströme nach wenigen Stunden von $2,5 \cdot 10^{-7}$ A auf $1,5 \cdot 10^{-5}$ A und bei den Bauteilen mit PMMA steigen die Ströme nach vier Tagen von $1,5 \cdot 10^{-7}$ A auf $6,4 \cdot 10^{-6}$ A. Die hier beobachteten Zeiten sollen mit Hilfe von Gleichung 2.13c als Indikator für den dominanten Diffusionspfad verwendet werden. Eine Diffusion durch das 500 nm dicke PMMA mit einer Diffusionskonstante für Sauerstoff von $D_{PMMA} \approx 10^{-9} - 10^{-11}$ cm²/s [67, 68] ergibt eine Zeit im Bereich von 2,5-250 s. Diese Zeiten sind wesentlich kürzer als die in Abbildung 8.3 dargestellten Zeiten. Die Betrachtung einer lateralen Diffusion durch P3HT mit einer Diffusionskonstante für Sauerstoff von $D_{P3HT} \approx 10^{-7} - 10^{-8}$ cm²/s [30, 51] und einer Wegstrecke von etwa 1 mm liefert eine Zeit von $\approx 10^5 - 10^6$ s $\hat{=}$ 1 – 10 d. Diese Zeit spiegelt die Beobachtungen deutlich besser wider und ist ein Indiz dafür, dass die Diffusion lateral durch P3HT erfolgen muss. Allerdings erklärt dies nicht den Unterschied

Tabelle 8.1: Eindiffusion von Sauerstoff in die Bauteile.

Material	Diffusionskonstante	Diffusionsstrecke	Resultierende Diffusionszeit
PMMA	$10^{-9} - 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$	500 nm	2,5-250 s
PIC01	$10^{-8} - 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$	500 nm	0,25-25 s
P3HT	$10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$\approx 1 \text{ mm}$	$\approx 10^5 - 10^6 \text{ s} \hat{=} 1 - 10 \text{ d}$
P3HT	$10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	50 nm	$\approx 10^{-4} \text{ s}$
PET	$10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$	$\approx 100 \text{ }\mu\text{m}$	$\approx 10^5 \text{ s} \hat{=} 1 \text{ d}$

zwischen den Bauteilen mit den unterschiedlichen Isolatoren PMMA und PIC01. Denkbar wäre folgende Erklärung: Erst diffundiert der Sauerstoff an den Stellen, die nicht durch das Top-Gate aus Gold verdeckt sind, vertikal durch den 500 nm dünnen Isolator und anschließend wenige Millimeter lateral durch das P3HT. Hier scheint PIC01 eine größere Diffusionskonstante für Sauerstoff zu besitzen als PMMA und dadurch sättigen die induzierten Änderungen in den Bauteileigenschaften für die Transistoren mit PIC01 schneller als für die Transistoren mit PMMA. Für das Isolatormaterial PIC01 existieren keine Literaturquellen, aber als grobe Abschätzung nach Gleichung 2.13c wird die Diffusionskonstante für Sauerstoff als eine Größenordnung größer angenommen als die Diffusionskonstante für Sauerstoff in PMMA.

Interessant ist beim Vergleich der Schwellspannung als Grenzflächenparameter mit dem Off-Strom als Volumenparameter, dass die Kurven als Funktion der Zeit ähnlich verlaufen. Der vergleichbare Verlauf ist ein Anzeichen dafür, dass die vertikale Diffusion des Sauerstoffs durch die 50 nm dünne P3HT-Schicht sehr schnell erfolgt und dass sich somit in vertikaler Richtung sehr schnell ein Gleichgewicht einstellt. Nach Gleichung 2.13c liegt diese Zeit im Bereich von 0,1 ms. Neben der lateralen Diffusion durch die P3HT-Schicht und der vertikalen Diffusion durch die Isolatoren kommt als weiterer Diffusionspfad noch derjenige durch das PET-Substrat in Frage. Allerdings liegt die Dicke des PET-Substrats im Bereich von 100 μm und bei einem mit PMMA vergleichbaren Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff von $D_{\text{PET}} \approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ [131] ist aufgrund dieser Schichtdicke die Diffusion durch PET als dominanter Pfad unwahrscheinlich. Die experimentellen Ansätze zur Analyse der dominanten Diffusionspfade werden im Folgenden kurz thematisiert.

Eindiffusionspfad des Sauerstoffs in die Bauteile

Zur Untersuchung der Eindiffusionspfade von Sauerstoff in die funktionalen Bereiche der Bauteile wurden zwei Ansätze verfolgt und im Rahmen einer Studienarbeit [132] bzw. einer Diplomarbeit [133] bearbeitet. Zum einen wurde versucht, mit Hilfe von optischen Methoden die Oxidation von metallischen Calcium-Schichten aufgrund der Diffusion des Sauerstoffs zu verfolgen. Zum anderen wurde versucht, den Sauerstoffgehalt durch die elektrischen Eigenschaften von Halbzeugen zu charakterisieren. Im zweiten Ansatz wurde unter der Hypothese, dass die

Diffusion durch den Isolator erfolgt, eine Bauteilserie von Halbzeugen ohne Gate-Elektrode mit unterschiedlichen Isolatordicken elektrisch charakterisiert. Die Ergebnisse zeigten leider weder eindeutige Trends noch konnten die zuvor beschriebenen Vermutungen bestätigt oder widerlegt werden. Die Details und die abschließenden Diskussionen sind den Quellen zu entnehmen [132, 133].

9 Zusammenfassung Teil II

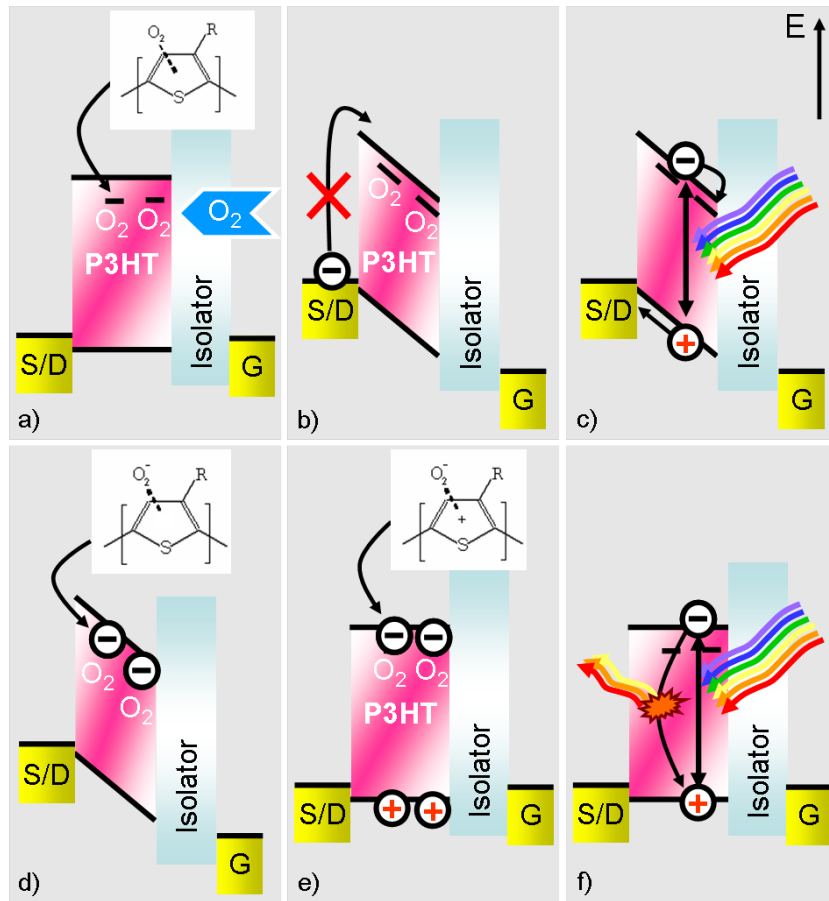


Abbildung 9.1: Skizzierung der gefundenen Bauteilinstabilitäten. Dargestellt ist ein Querschnitt in vertikaler Richtung durch einen Transistor. a) Im ersten Schritt diffundiert Sauerstoff in die Bauteile hinein und bildet mit P3HT einen Komplex aus. b) Eine Injektion von Elektronen über die Goldkontakte ist aufgrund der Injektionsbarriere auch bei positiven Gatespannungen nicht möglich. c) Allerdings können Elektronen optisch generiert werden. Unter Bestrahlung der Bauteile mit Wellenlängen im Bereich der Energielücke von P3HT werden Exzitonen generiert. Im gateinduzierten Feld werden die Exzitonen getrennt, die beweglichen Löcher über den Drain-Kontakt ausgelesen und die freien Elektronen besetzen die sauerstoffinduzierten Zustände. d) Dadurch wird ein CTC ausgebildet. e) Der negativ geladene CTC wird durch die positive Ladung eines injizierten Lochs kompensiert und das System besitzt einen erhöhten Dotiergrad. Das Resultat ist eine Erhöhung des Off-Stroms und eine positive Verschiebung der Schwellspannung. f) Ohne angelegte Gatespannung bzw. in Lochakkumulation kann keine effiziente Dissoziation der Exzitonen erfolgen, die Exzitonen rekombinieren nach einer endlichen Zeit und keine Elektronen können eingefangen werden. Die skizzierte Geometrie der Komplexe entspricht der Geometrie, die Abdou *et al.* vorgeschlagen haben [30].

Teil II dieser Dissertation thematisierte die nötigen Bedingungen zur Erzeugung von Instabilitäten in den charakterisierten Bauteilen. Hierbei sind im Wesentlichen die folgenden vier Punkte behandelt worden: i) die kritischen, elektronischen Bedingungen im Betrieb der Bauteile und die Änderungen in den Bauteilkennwerten, ii) die optischen Abhängigkeiten bei der Erzeugung

der Instabilitäten durch eine Bestrahlung der Bauteile durch das Top-Gate, iii) die Ursachen für die Änderungen in den Bauteileigenschaften und iv) die Untersuchung der Diffusion von Sauerstoff durch die organischen Schichten. Die gefundenen Ergebnisse sind in Abbildung 9.1 zusammenfassend skizziert.

- **Kritische Bedingungen im elektrischen Betrieb und Auswirkungen auf die Bauteilkennwerte:** Im ersten Abschnitt dieses Teils wurde demonstriert, dass die Bauteile unter reiner Lochakkumulation bzw. in Dunkelheit in Akkumulation und Verarmung eine stabile Bauteilleistung aufweisen. Erfolgt allerdings eine Beleuchtung der Bauteile in Elektronenakkumulation, so bildet sich eine Instabilität in den Bauteilen aus. Dies hat im Falle der organischen Feldeffekttransistoren eine positive Verschiebung der Schwellspannung und eine starke Erhöhung des Off-Stroms zur Folge. Es wurde demonstriert, dass der Grund für diese Veränderungen in der Besetzung von Zuständen an der Grenzfläche P3HT/Isolator und in der Erhöhung der Volumendotierung des Halbleiters liegt. Vergleichbare Beobachtungen erfolgten analog für die MIS-Dioden. Die Bauteile zeigen, aufgrund der großen Injektionsbarrieren von Gold, der geringen Beweglichkeit und der kurzen Lebensdauer von Elektronen im p-leitenden P3HT in Dunkelheit durchgehend stabiles Verhalten im Betrieb, auch bei starken Verarmungsspannungen.
- **Optische Abhängigkeiten bei der Erzeugung der Instabilitäten:** Die Bauteile arbeiten in Dunkelheit sowohl in Akkumulation als auch in Verarmung stabil. Erfolgt allerdings eine Bestrahlung der Bauteile mit Wellenlängen im Bereich der Fundamentalabsorption von P3HT, so beginnt eine effiziente Erzeugung von Exzitonen. Die generierten Exzitonen werden anschließend im gateinduzierten Feld getrennt und die so erzeugten freien Elektronen besetzen Fallenzustände in den Bauteilen. Aufgrund der Gaußverteilung der Zustände reichen bereits Wellenlängen im nahen Infrarotbereich zur Anregung aus. Allerdings sind die Effekte unter IR-Bestrahlung vernachlässigbar klein.
- **Ursache für die Änderungen in den Bauteileigenschaften:** Als Ursache für die beobachteten Instabilitäten wurde Sauerstoff identifiziert. Werden die Bauteile einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, kann der Sauerstoff durch die organischen Schichten diffundieren und in Kombination mit P3HT einen Komplex bilden. Zusammen mit den optisch generierten Elektronen bildet sich ein CTC aus [27]. Der sauerstoffinduzierte und negativ geladene Komplex ist die Ursache für die Änderungen der Bauteileigenschaften und liegt sowohl im Volumen als auch in den Bereichen nahe der Grenzflächen vor. Es wurden keine Zusammenhänge von Instabilitäten in den Bauteilen und der Luftfeuchtigkeit gefunden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die besetzten Zustände thermisch induziert entladen und reversibel wieder besetzt werden können.

-
- **Diffusion von Sauerstoff durch die organischen Schichten:** Im letzten Abschnitt dieses Teils wurde demonstriert, dass eine Auslagerung der Bauteile an einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre für einige Stunden bereits ausreichend ist, um die Änderungen in den Bauteilkennwerten zu induzieren. Die Untersuchungen zur Aufklärung der Diffusionspfade des Sauerstoffs mittels der Oxidation von Ca-Schichten oder der Variation der Isolatorschichtdicke lieferten leider nicht den erwünschten Erfolg. Anhand der erfolgten Beobachtungen und mit Hilfe der Einstein-Smoluchowski-Beziehung nach Gleichung 2.13c wurde die vertikale Diffusion durch den organischen Isolator mit anschließender lateraler Diffusion durch das P3HT in Richtung Kanal als der dominante und wahrscheinlichste Pfad für die Diffusion von Sauerstoff identifiziert.

Teil III

Entleeren und Eliminieren der Defektzustände

In Teil II dieser Dissertation wurden die kritischen Bedingungen diskutiert, die Änderungen in den Bauteileigenschaften induzieren können. Dort konnte gezeigt werden, dass sich unter optischer Bestrahlung der Bauteile mit Wellenlängen im Bereich der Fundamentalabsorption von P3HT bei gleichzeitig angelegter Verarmungsspannung die Instabilitäten im Betrieb ausbilden. Hierbei besetzen optisch generierte Elektronen sauerstoffinduzierte Zustände im Volumen und in grenzflächennahen Bereichen. Dort bilden die Elektronen mit den P3HT-O₂-Komplexen einen Charge-Transfer-Complex aus. Das Resultat der zusätzlichen Elektronen im System ist eine Erhöhung des Off-Stroms durch die Volumendotierung und eine Verschiebung der Schwellspannung durch eine Besetzung von Grenzflächenzuständen. In diesem Teil werden sowohl die zeitliche Stabilität der Ladungsträger in den sauerstoffinduzierten Zuständen als auch die Verweildauer des Sauerstoffs im System diskutiert.

Im ersten Abschnitt wird erläutert, auf welchen Zeitskalen der Sauerstoff aus den relevanten Bauteilbereichen diffundiert und unter welchen Bedingungen sich diese Diffusion beschleunigen lässt. Die Diffusion des Sauerstoffs aus den Bauteilen heraus eliminiert den Fallenzustand. Danach wird die elektronische Entleerung der besetzten Zustände untersucht und die Abhängigkeiten von äußeren Einflüssen werden diskutiert. Durch eine Variation der Temperatur erfolgt die Bestimmung der Aktivierungsenergie der thermisch aktivierten Prozesse. Am Ende von Teil III werden alle gewonnenen Resultate zu einem Gesamtbild zusammengefügt und ein mögliches Modell zur Beschreibung der ablaufenden Prozesse wird vorgestellt.

10 Diffusion des Sauerstoffs aus dem Bauteil heraus

In Teil II konnte der Sauerstoff als Ursache der optisch induzierten Instabilitäten identifiziert werden. Die Sauerstoffmoleküle diffundieren innerhalb von Stunden in die P3HT-Schicht ein und bilden mit P3HT einen ungeladenen Komplex aus. Aufgrund dieser Komplexierung werden zusätzliche Zustände im Volumen und an der Grenzfläche P3HT/Isolator generiert. Wird das Bauteil nun mit Wellenlängen im Bereich der Fundamentalabsorption von P3HT bestrahlt, so werden Exzitonen im System erzeugt. Bei angelegter Verarmungsspannung werden die Elektronen-Loch-Paare im elektrischen Feld getrennt, die beweglichen Löcher ausgelesen und die freien Elektronen können die sauerstoffinduzierten Zustände besetzen. Durch diesen Vorgang werden negativ geladene CTCs generiert. Diese CTCs rufen in den Bauteilen einen erhöhten Dotiergrad und eine Verschiebung der Schwellspannung hervor.

Im Folgenden wird die Sauerstoffkonzentration im Bauteil als Funktion der Zeit bestimmt. Als Maß für die Sauerstoffkonzentration wird die Schwellspannungsverschiebung verwendet. Nach der Auslagerung der Bauteile unter ambienten Bedingungen werden diese in die stickstoffgefüllte Glovebox transferiert und die Schwellspannung wird als Funktion der Zeit bestimmt. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 10.1a dargestellt. Hier zeigt sich, dass es sowohl für die Bauteile mit PIC01 als auch für die Bauteile mit PMMA als Isolator material mehr als neun Tage dauert, bis sich die Schwellspannungsverschiebung und damit auch der Sauerstoffgehalt im P3HT auf 50 % des Ausgangsniveaus reduziert hat. Nach etwa drei Wochen hat sich die normierte Schwellspannungsverschiebung auf 10 % des Ausgangsniveaus reduziert. Der weitere Abfall erfolgt sehr langsam - nach einigen Monaten in der Glovebox ist nahezu der gesamte Sauerstoff aus dem Bauteil diffundiert. Dadurch wird deutlich, dass sich der Sauerstoff für einen sehr langen und technologisch relevanten Zeitraum in dem Bauteil befindet und innerhalb dieser Zeit die Bauteileigenschaften beeinflussen kann. Im Vergleich zu der Diffusion des Sauerstoffs in die Bauteile hinein sind die Zeiten für die Ausdiffusion länger. Die Schwellspannungsverschiebung sättigt im Falle der Eindiffusion bereits nach einigen Tagen, während bei der Ausdiffusion Wochen benötigt werden. Eine vergleichbare Beobachtung machten bereits Abdou *et al.* bei der Auslagerung von reinen P3HT-Schichten an einer Sauerstoffatmosphäre mit einem Druck von 10,13 bar und der anschließenden Evakuierung der P3HT-Schicht in einer Druckkammer [30]. Die physikalische Ursache für die unterschiedlichen Zeiten von Ein- und Ausdiffusion liegt in der Komplexierung des Sauerstoffs. Der Sauerstoff wird im P3HT als Komplex gebunden und bevor der Sauerstoff wieder ausdiffundieren kann, muss der P3HT-O₂-Komplex wieder aufgebrochen werden. Die Bindungsenergie des Komplexes liegt im Bereich von 0,11 eV [30]. Über Gleichung 2.11a lässt sich der zusätzliche Beitrag zur Diffusionszeit bei Raumtemperatur

zu $\tau/\tau_0 = \exp(0,11 \text{ eV}/k_B T) \approx 76$ abschätzen. Demnach würde die Ausdiffusion aufgrund der vorher nötigen Dekomplexierung 76 mal langsamer ablaufen als die Eindiffusion. Diese Abschätzung liegt in der gleichen Größenordnung wie die beobachteten Zeitdifferenzen. Auf der anderen Seite kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass der Sauerstoff während der Diffusion nicht erneut komplexiert und somit die Diffusion behindert wird.

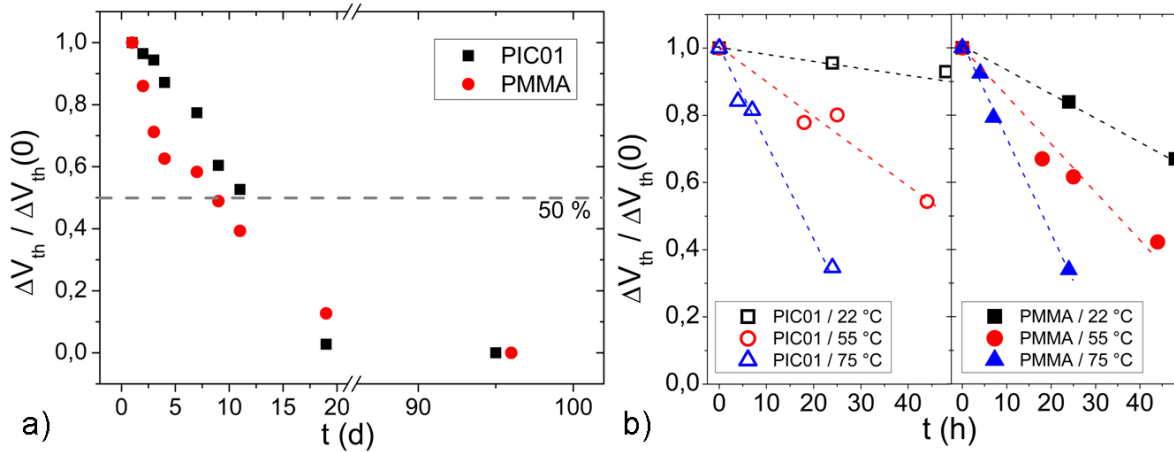


Abbildung 10.1: Diffusion des Sauerstoffs aus den Bauteilen heraus. Die Bauteile wurden bei jedem Schritt bis zur Sättigung bestrahlt. Die Werte sind auf die Schwellspannungsverschiebung zum Zeitpunkt $t = 0$ normiert. Für jeden Messpunkt wurde ein eigener, identisch prozessierter Transistor charakterisiert. a) Normierte Schwellspannung als Funktion der Auslagerungszeit in der stickstoffgefüllten Glovebox bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von den verwendeten Isolatormaterialien. b) Normierte Schwellspannung als Funktion der Zeit in Abhängigkeit von den verwendeten Isolatormaterialien und der Auslagerungstemperatur. Die gestrichelten Linien dienen der Verdeutlichung der zeitlichen Verläufe.

In der Abbildung 10.1b ist die zeitliche Entwicklung der normierten Schwellspannung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen dargestellt. Da die Diffusion in der Regel ein thermisch aktivierter Prozess ist [63], erfolgt eine schnellere Diffusion bei einer Erhöhung der Temperatur. Aber sogar bei Temperaturen im Bereich von 75 °C dauert es einen Tag, bis etwa 70 % des Sauerstoffs aus dem Bauteil diffundiert sind. Diese langen Zeiten bestätigen auch die Beobachtungen zu Abbildung 8.1: Hier konnte gezeigt werden, dass sich durch einen Heizschritt von wenigen Minuten die Zustände entleeren und reversibel wieder füllen lassen, da in dieser kurzen Zeit nur ein sehr geringer Anteil des Sauerstoffs ausdiffundieren konnte. Aufgrund der langen Zeiten für die Eliminierung des Sauerstoffs ist ein nachträgliches Ausheizen des Sauerstoffs aus technologischer Sicht nicht sinnvoll. Allerdings zeigen sich auch hier leichte Unterschiede der Diffusionszeiten in Abhängigkeit von den verwendeten Isolatoren, was die Vermutung bestätigt, dass die Diffusion vertikal zum Kanal durch den Isolator und nicht lateral durch die P3HT-Schicht erfolgt. Nach der Diskussion der Diffusionszeiten wird im nächsten Abschnitt die zeitliche Abhängigkeit der Instabilität im Bezug auf eine Entleerung der Zustände analysiert.

11 Elektronische Entleerung der besetzten Zustände

In Kapitel 7 wurde gezeigt, dass die induzierten Änderungen in den Bauteilkennwerten nach der Erzeugung der Instabilität in einer Dunkelmessung direkt im Anschluss erhalten bleiben und nicht durch Beendigung der Bestrahlung entfernt werden können. Im Folgenden soll die zeitliche Entwicklung der Instabilität untersucht und diskutiert werden. Nach dem Erzeugen der Instabilität wird das Abklingen der induzierten Änderungen als Funktion der Zeit untersucht. Neben der Analyse der zeitlichen Entwicklung der Instabilität werden auch mögliche umgebungsbedingte Einflussfaktoren durch unterschiedliche Auslagerungsbedingungen untersucht. Dazu wurden die Bauteile mit unterschiedlichen Isolatoren zunächst unter verschiedenen Atmosphären ausgelagert. Direkt im Anschluss wurden die Bauteile zur Erzeugung der Instabilität in die Glovebox transferiert, in Verarmung beleuchtet und in regelmäßigen Zeitabständen charakterisiert. Die anschließende Lagerung der Bauteile erfolgte innerhalb der Glovebox, um eine erneute Kontamination mit Sauerstoff zu verhindern. Die zeitlichen Relaxationen der extrahierten Schwellspannungen sind in Abbildung 11.1a dargestellt.

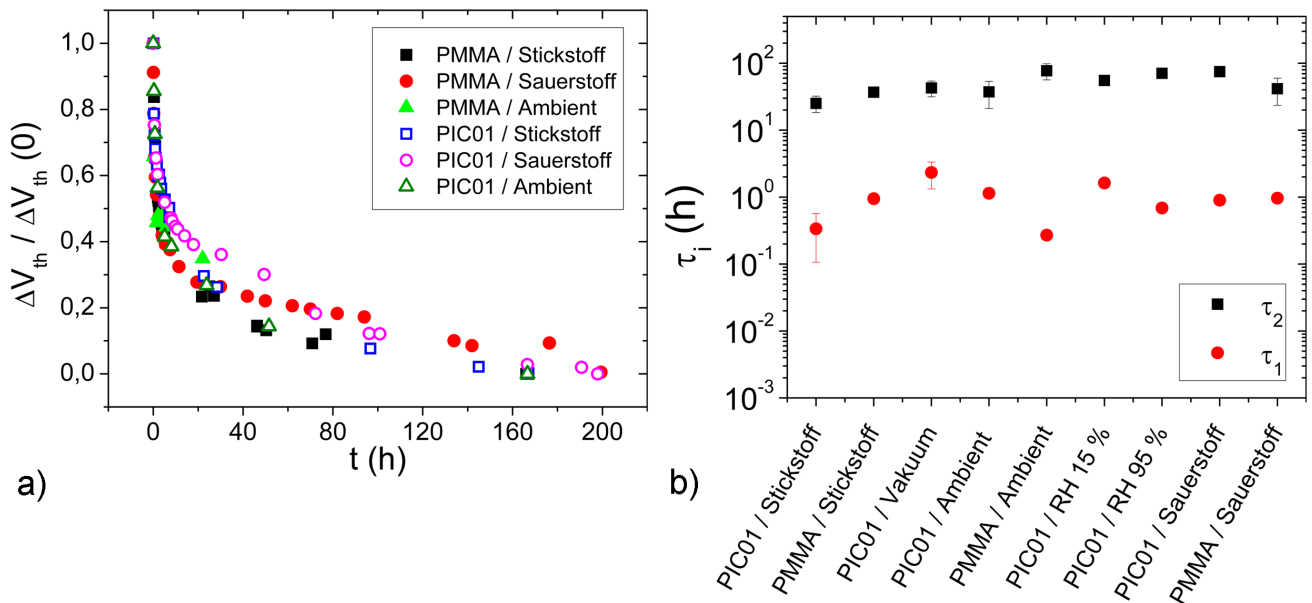


Abbildung 11.1: Elektronische Entleerung der besetzten Zustände. a) Normierte Schwellspannung als zeitlicher Verlauf in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen und den Isolatormaterialien. Die Charakterisierung erfolgte in der stickstoffgefüllten Glovebox, um eine erneute Kontamination der Bauteile zu vermeiden. Die Normierung erfolgte auf den jeweiligen Startwert zum Zeitpunkt $t = 0$, was eine verbesserte Vergleichbarkeit der Kurvenverläufe ermöglicht. b) Übersicht der extrahierten Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 als Funktion des Isolatormaterials und der Auslagerungsbedingungen.

Unabhängig vom Isolatormaterial und den Auslagerungsbedingungen erfolgt bei 22 °C nach etwa einer Woche eine Relaxation der Schwellspannung zurück auf Ihren Ausgangswert zum

Zeitpunkt vor der optischen Bestrahlung. Der Relaxationsprozess unterteilt sich in zwei Bereiche: i) eine schnellere Relaxation innerhalb der ersten acht Stunden auf 40-50 % und ii) eine langsamere Relaxation auf den Ausgangszustand innerhalb der folgenden 160-180 Stunden. Hier zeigen sich im Wesentlichen drei Punkte:

- Die Relaxation der Schwellspannung erfolgt über zwei Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten,
- die zeitliche Relaxation erfolgt unabhängig vom verwendeten Isolatormaterial der Bauteile und ist somit im P3HT oder in den grenzflächennahen Bereichen von P3HT lokalisiert,
- die Luftfeuchtigkeit und der Sauerstoffpartialdruck während der Auslagerung vor der Behandlung haben keinen Einfluss auf die Relaxationsprozesse der Schwellspannung. Demnach erfolgt die Entladung unabhängig von der Anzahl der Fallenzustände. Allerdings definiert die Anzahl der Fallen den Betrag der Schwellspannungsverschiebung, wie bereits in Abbildung 8.1 gezeigt.

Zusätzlich zu den oben genannten Punkten konnten weitere Beobachtungen gemacht werden, die hier nicht explizit dargestellt werden sollen; dies erfolgte im Rahmen einer Studienarbeit [132]: Die Relaxation der Schwellspannung erfolgt unabhängig vom Füllgrad der sauerstoffinduzierten Fallenzustände und unabhängig vom angelegten elektrischen Feld während der Entladung. Diese Erkenntnis wurde durch die Variation der Bestrahlungszeiten und der angelegten Gatespannungen während der Bestrahlung bei vergleichbarer Fallendichte in identischen Bauteilen gewonnen. Diese Beobachtung ist interessant, da nach dem Pool-Frenkel-Effekt bei anliegendem elektrischen Feld die Befreiung der Ladung aufgrund einer Potentialverkipfung beschleunigt werden sollte, allerdings ist bei entsprechender Ladungsträgerakkumulation das Innere des Halbleiters feldfrei und die gefangene Ladung muss die unveränderte Barriere überwinden.

Ein möglicher physikalischer Hintergrund für das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Prozessen sind zwei besetzte Fallenzustände mit verschiedenen Aktivierungsenergien zur Befreiung der Ladung. Erfolgt kein Ladungsträgeraustausch zwischen diesen beiden Zuständen, so überlagern sich die Entladungsprozesse ungestört. Diese Annahme ist sinnvoll, da die Abstände der sauerstoffinduzierten Zustände 32-Thiophenringe (≈ 12 nm) und mehr betragen können [30]. Wie bereits in Teil II demonstriert ist die Schwellspannungsverschiebung nach Gleichung 7.1 direkt proportional zur eingefangenen Ladungsmenge ($\Delta V_{th} \propto n_{tr}$). Die mathematische Beschreibung der Relaxation der Schwellspannung über zwei Prozesse mit zwei unterschiedlichen Zeitkonstanten τ_1 bzw. τ_2 kann in erster Näherung über die Summe aus zwei einfach-exponentiellen Funktionen nach Gleichung 11.1 erfolgen. Erfolgt nach einer unendlich langen Zeit t_∞ keine vollständige Relaxation der Schwellspannung, so wird die remanente Verschiebung mit $V_{th}(t_\infty)$ bezeichnet. In der Regel lag $V_{th}(t_\infty)$ unter 1 V. Der Füllgrad der beiden Zustände kann durch die Vorfaktoren V_1 und V_2 beschrieben werden.

$$V_{th}(t) = V_{th}(t_{\infty}) + V_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + V_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (11.1)$$

Die extrahierten Zeitkonstanten sind in Abbildung 11.1b in Abhängigkeit von den verwendeten Isolatormaterialien und von den Auslagerungsbedingungen dargestellt. Die kürzere Zeitkonstante τ_1 für den Bereich der schnelleren Relaxation liegt in der Größenordnung von 0,2-2 h, die längere Zeitkonstante τ_2 für den Bereich der langsameren Relaxation in der Größenordnung von 1-5 d. Zusätzlich zu den in Abbildung 11.1a dargestellten Auslagerungen wurden die Bauteile mit PIC01 als Isolator in einem Trockenschrank ($RH \approx 15\%$), einer Klimakammer ($RH \approx 95\%$) und einer evakuierten Schleuse ($p \approx 10^{-3}$ mbar) ausgelagert. In Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen zeigen sich keine erkennbaren Trends oder deutliche Unterschiede in den Zeitkonstanten. Die Vorfaktoren V_i zeigen im Wesentlichen ebenfalls keine Trends in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen und schwanken zwischen 0,44 und 0,56. Zur Vereinfachung soll von einer Gleichbesetzung der Fallenzustände ($V_1 \approx V_2$) ausgegangen werden. Die ermittelten Zeitkonstanten für die Relaxation sind im Vergleich zu den Zeiten der Diffusion des Sauerstoffs aus dem Bauteil heraus wesentlich kürzer. Somit ist die Relaxation der Schwellspannung auf eine Entladung der Zustände und nicht auf die Diffusion des Sauerstoffs aus der Funktionsschicht zurückzuführen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Entladung der Komplexe vermutlich der schnellste Prozess ist, dann der Komplex aufbricht und anschließend die Sauerstoffmoleküle aus dem Bauteil diffundieren. In Abbildung 11.2 sind zur Verdeutlichung dieser These die unterschiedlichen Prozesse Ein- bzw. Ausdiffusion und Entleerung der Zustände als Funktion der Zeit aufgetragen.

11.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie zur Entleerung der Zustände

Wie bereits in Abbildung 8.1 demonstriert, läuft die Entleerung der Zustände bei erhöhter Temperatur wesentlich schneller ab und ist vermutlich thermisch aktiviert. Die zeitlichen Relaxationen der induzierten Schwellspannungsverschiebungen als Funktion der Temperatur sind in Abbildung 11.3a dargestellt. Das Erhöhen der Temperatur nach der Erzeugung der Instabilität reduziert die Zeiten für eine vollständige Entladung deutlich. Bei Temperaturen im Bereich von 75-80 °C reichen unabhängig vom verwendeten Isolatormaterial bereits einige Minuten aus, um eine vollständige Entladung der Zustände herbeizuführen. Unter der Annahme, dass zwei unabhängige monoenergetische Fallenzustände vorliegen und die Zeitkonstanten nach Gleichung 2.11a einfach thermisch aktiviert sind, kann die Bestimmung der Aktivierungsenergien der beiden unabhängigen Einzelprozesse aus Gleichung 11.1 durch die logarithmische Auftragung der

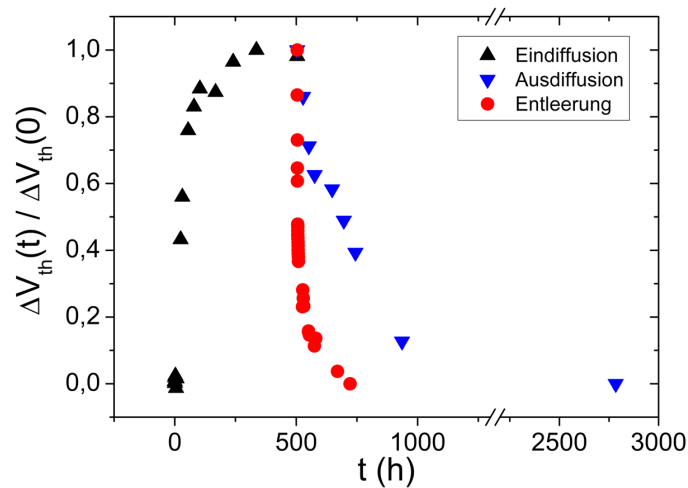


Abbildung 11.2: Vergleich der zeitlichen Entleerung der Zustände mit der Diffusion des Sauerstoffs aus dem Bauteil heraus. Aufgetragen ist die normierte Schwellspannung als Funktion der Zeit zum Vergleich der Prozesse: Ein- bzw. Ausdiffusion des Sauerstoffs und der Entleerung der Zustände. Nicht aufgetragen ist die Besetzungsgeschwindigkeit der Zustände, da diese bereits nach wenigen Minuten sättigt und somit der schnellste Prozess ist. Alle aufgetragenen Messungen erfolgten bei Raumtemperatur an den OFETs mit PIC01 als Isolatormaterial. Der Vergleich für die OFETs mit PMMA als Isolator liefert vergleichbare Ergebnisse und ist deshalb hier nicht explizit dargestellt.

extrahierten Zeitkonstanten als Funktion der inversen Temperatur in der Arrhenius-Auftragung erfolgen. Die Bestätigung von einfach-exponentiellen und thermisch aktivierten Abhängigkeiten von zeitlichen Relaxationsprozessen konnte bereits bei anderen ladungsinduzierten Änderungen erfolgen, wie beispielsweise Bias-Stress-induzierten Änderungen der Schwellspannung [134, 135] und durch das Einbringen von Ladung in Isolatoren durch Corona-Entladungen [81, 136]. In der Abbildung 11.3b ist die Arrhenius-Auftragung der extrahierten Zeitkonstanten dargestellt.

Aus der Steigung einer Ausgleichsgeraden lässt sich die Aktivierungsenergie bestimmen. Hieraus ergeben sich für beide Isolatoren Aktivierungsenergien im Bereich von 1,1-1,4 eV. Wie Tabelle 11.1 zu entnehmen ist, sind die Aktivierungsenergien für die Bauteile mit PMMA mit 1,1-1,2 eV etwas kleiner als die Energien für die Bauteile mit PIC01 als Isolatormaterial mit 1,3-1,4 eV. Allerdings liegen die Unterschiede im Bereich der Fehler, die aus der Anpassung der Ausgleichsgeraden herrühren. Die hier gefundenen Aktivierungsenergien sind größer als für sauerstoffinduzierte Defekte bereits veröffentlichte Werte im Bereich von 300-700 meV [24, 46, 51]. Allerdings wurde in den angegebenen Quellen in der Regel das Volumen von P3HT mit optischen Methoden untersucht: Lüer *et al.* untersuchten P3HT mit Femtosecond-pump-probe Methoden [51], Chabinyk *et al.* berechneten dichteabhängige Pseudopotentiale (engl.: Density-functional-pseudopotentials) [24] und Deibel *et al.* verwendeten Photoelektronenspektroskopie und feldinduzierte Lumineszenzen [46]. Im Gegensatz zu den genannten Methoden, die ein P3HT-Volumen analysieren, ist die Schwellspannung ein Bauteilkennwert zur Beschreibung von Grenzflächeneigenschaften. Die Morphologie der P3HT-Schicht kann sich an der Grenzfläche deutlich vom Volumen unterscheiden und es kommen weitere Interaktionen mit den Molekülen

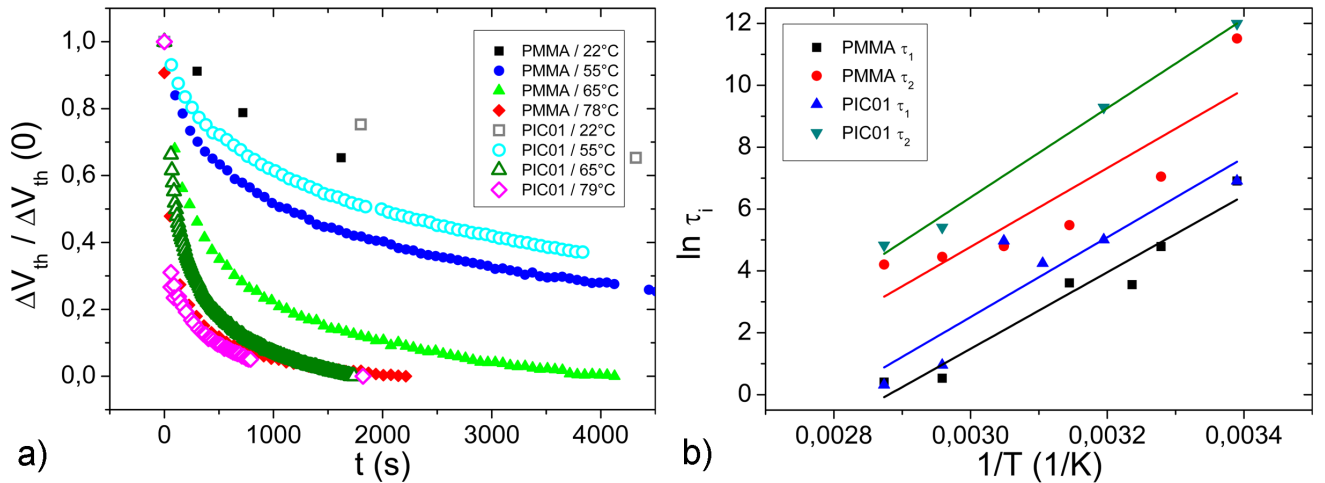


Abbildung 11.3: Thermisch induzierte Relaxation der Schwellspannung. a) Normierte Schwellspannungen als zeitlicher Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Isolatormaterial. Die Untersuchungen erfolgten analog zu den in Abbildung 11.1 dargestellten. b) Arrhenius-Auftragung der extrahierten Zeitkonstanten aus a und die zugehörigen Ausgleichsgeraden zur Bestimmung der Aktivierungsenergien. Der Logarithmus der Zeitkonstanten bezieht sich auf τ_i in Sekunden.

Tabelle 11.1: Aktivierungsenergien E_A für die Entladung der Grenzflächenzustände.

Zeitkonstante	OFET mit PMMA	OFET mit PIC01
τ_1	$1,1 \pm 0,1$ eV	$1,3 \pm 0,2$ eV
τ_2	$1,2 \pm 0,3$ eV	$1,4 \pm 0,2$ eV

des Isolators hinzu. Dies kann dazu führen, dass sich energetisch tiefer liegende Zustände in der Energielücke ausbilden. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen haben Zhuo *et al.* die Vermutung geäußert, dass der P3HT- O_2 -Komplex in Wechselwirkung mit Wassermolekülen, Wasserstoffatomen oder OH-Gruppen treten kann, wodurch sich energetisch tiefere Zustände ergeben [64]. Eine derartige Wechselwirkung ist an der Grenzfläche zu PMMA möglich, da PMMA C=O und C-O-H-Gruppen enthält. Somit stellen die vorliegenden chemischen Strukturen an der Grenzfläche eine mögliche Erklärung für die gefundenen Energien dar. Da die Untersuchungen an den Bauteilen mit PIC01 als Isolator analog erfolgt sind und sich vergleichbare Beobachtungen machen lassen, liegen in der unbekannten Zusammensetzung von PIC01 vermutlich ebenfalls C=O, C-O-H oder ähnliche Gruppen vor, die einen vergleichbaren Einfluss auf den P3HT- O_2 -Komplex besitzen.

Des Weiteren zeigen sich für beide Isolatoren energetische Unterschiede zwischen der schnelleren und der langsameren Relaxation im Bereich von 100 meV. Diese Energien liegen im Bereich der typischen Zustandsbreiten von organischen Halbleitern (siehe Abschnitt 2.1 bzw. 5.3). Allerdings könnte bei der Betrachtung eines Übergangs von einem quasi-monoenergetischen Zustand in eine gaußverteilte Zustandsdichte keine klare Trennung von zwei unterschiedlichen Prozessen erfolgen und der zeitliche Verlauf der Relaxation hätte keinen scharfen Übergang. Bei diesen

Energiebereichen können nach dem Franck-Condon-Prinzip auch weitere vibronische Zustände mit vergleichbaren Energiedifferenzen vorliegen. Beispielsweise kann das Sauerstoffmolekül eine Verschiebung transversal oder longitudinal zur Bindungsachse zum Thiophenring erfahren, wodurch sich möglicherweise leichte Unterschiede in den Energien ergeben können. Des Weiteren ist es möglich, dass sich aufgrund der Teilkristallinität der P3HT-Schicht energetische Unterschiede als Funktion der Kristallinität der Umgebung ergeben. Eine weitere Erklärung könnte in der Defektgeometrie zu finden sein. Abdou *et al.* zeigten bereits nach dem Einbringen von Sauerstoff das Vorhandensein von zusätzlichen Signalen im IR-Spektrum von P3HT, die auf die Molekülschwingungen von C-O-H, C=O, C-O, C=S=O, C=S⁺O⁻, C-O-C und C=S-O zurückzuführen sind [27, 28]. Als vorliegende Defektgeometrie schlugen Abdou *et al.* einen Komplex vor, bei dem der Sauerstoff auf dem Thiophenring lokalisiert ist [30]. In früheren Arbeiten vermuteten Abdou *et al.* auch Bindungen zwischen Sauerstoff und der Seitenkette [27] oder eine Brückenbindung des Sauerstoffmoleküls an die C-Atome in 2-5-Anordnung in der Form (2-C)-O-O-(5-C) [28]. Nach den Resultaten von Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen ist die wahrscheinlichste Geometrie für den CTC-Komplex die Lokalisierung des negativ geladenen Sauerstoffmoleküls auf dem anschließend p-dotierten Thiophenring [30], (vergleiche Abbildung 9.1). Allerdings konnte bis heute noch keine exakte Strukturaufklärung der Defektgeometrie erfolgen und an dieser Stelle können nur die angestellten Vermutungen als Ursache für die zwei unterschiedlichen Relaxationsprozesse geäußert werden.

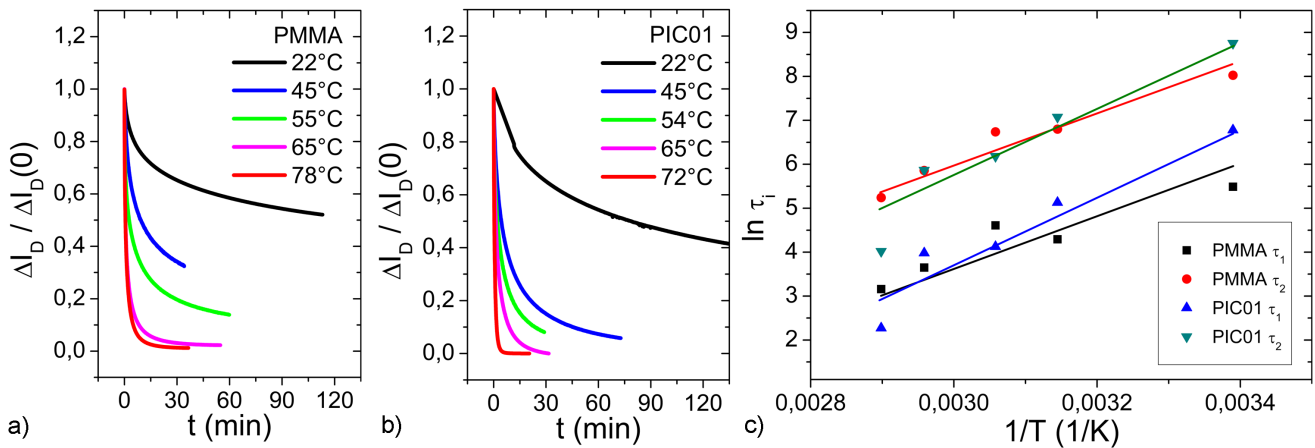


Abbildung 11.4: a) Relaxation des normierten Off-Stroms der OFETs mit PMMA als Isolator, b) Relaxation des normierten Off-Stroms der OFETs mit PIC01 als Isolatormaterial. Nach einer Auslagerung unter ambienten Bedingungen wurden die Bauteile in die stickstoffgefüllte Glovebox transferiert und anschließend wurden die Instabilitäten erzeugt. Die zeitliche Charakterisierung erfolgte in Dunkelheit bei $V_G = +40\text{V}$ und $V_D = -20\text{V}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. c) Arrhenius-Auftragung der extrahierten Zeitkonstanten aus a und b mit den zugehörigen Ausgleichsgeraden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie. Der Logarithmus der Zeitkonstanten bezieht sich auf τ_i in Sekunden.

Neben der Bestimmung der Aktivierungsenergie über die Schwellspannungen als Grenzflächenparameter von Transistoren kann der Off-Strom als Bauteilparameter für das Volumen analysiert werden. In Analogie zu den Untersuchungen der Schwellspannungen wurden zuerst die Instabili-

Tabelle 11.2: Aktivierungsenergien E_A für die Entladung der Volumenzustände.

Zeitkonstante	OFET mit PMMA	OFET mit PIC01
τ_1	$382 \pm 134 \text{ meV}$	$714 \pm 117 \text{ meV}$
τ_2	$467 \pm 115 \text{ meV}$	$744 \pm 129 \text{ meV}$

täten in den Bauteilen erzeugt und anschließend der zeitliche Verlauf des Off-Stroms als Funktion der Temperatur bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 11.4a für die Bauteile mit PMMA und in Abbildung 11.4b für die Bauteile mit PIC01 als Isolator material dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass eine Erhöhung der Temperatur die Relaxation der Off-Ströme deutlich beschleunigt. Bei Raumtemperatur sind Tage nötig, um auf den Ausgangswert zu relaxieren, und bei Temperaturen im Bereich von 70-80 °C reichen unabhängig vom Isolator material bereits Zeiten im Bereich von 30 min. Damit erfolgt die Relaxation der Off-Ströme schneller als die Relaxation der Schwellspannungen. Zur mathematischen Beschreibung der Relaxation der Off-Ströme kann in Analogie zu Gleichung 11.1 die Gleichung 11.2 verwendet werden, da die Off-Ströme nach Gleichung 2.10b unter der Annahme einer konstanten Beweglichkeit und einer konstanten Ausdehnung der Verarmungszone ebenfalls direkt proportional zur eingefangenen Ladungsträgerdichte sind ($\Delta I_D \propto n_{tr}$). $I_D(t_\infty)$ beschreibt die remanente Stromänderung nach einer unendlich langen Zeit, die in der Regel unter 10 % des Maximalwertes lag. In Abbildung 11.4c sind die extrahierten Zeitkonstanten in der Arrhenius-Auftragung für die Bauteile mit beiden Isolatoren als Funktion der inversen Temperatur dargestellt.

$$I_D(t) = I_D(t_\infty) + I_{D,1} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_{D,2} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (11.2)$$

Hieraus ergibt sich für die Bauteile mit PMMA als Isolator material für die schnellere Relaxation eine Aktivierungsenergie von 382 meV und für die langsamere Relaxation eine Aktivierungsenergie von 467 meV. Im Vergleich hierzu ergibt sich für die schnellere Relaxation bei den OFETs mit PIC01 als Isolator 714 meV und für die langsamere Relaxation 744 meV. Der Fehler, der aus den angelegten Ausgleichsgeraden resultiert, liegt im Bereich von 115-134 meV. Alle Werte und die zugehörigen Fehler sind in Tabelle 11.2 zusammengefasst.

Wie bereits bei der Relaxation der Schwellspannung liegen die Energien für die Bauteile mit PIC01 als Isolator 200-300 meV über den Werten für die Bauteile mit PMMA. Möglicherweise wurden für die beiden P3HT-Schichten unterschiedliche Prozessparameter verwendet, was in einer leicht unterschiedlichen Defektstruktur resultieren kann. Ein zweiter möglicher Grund lässt sich in den experimentellen Bedingungen vermuten: Durch das optische Beleuchten der Transistoren durch das Top-Gate in Verarmung können durch die Dotierung lokale Feldgradienten entstehen und das Volumen wird nicht homogen dotiert. Wenn sich die eingefangene Volumen-

ladung in Nähe der Grenzfläche befindet, an der tiefere Fallenzustände existieren, können die Aktivierungsenergien zu größeren Werten verschoben werden. Die Aktivierungsenergien für die Relaxation der Off-Ströme sind mit 382-744 meV in guter Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Werten im Bereich von 300-700 meV, die mit volumensensitiven Methoden ermittelt wurden [24, 51, 137, 138]. Somit liegt an der Grenzfläche vermutlich eine andere Verteilung bzw. Defektstruktur der Zustände mit größeren Aktivierungsenergien vor und die eingefangene Ladung im Volumen kann leichter befreit werden. Durch die Wechselwirkung mit den Molekülen des Isolators werden an der Grenzfläche energetisch tiefere Zustände generiert als im P3HT-Volumen. Des Weiteren bestätigt das Vorhandensein von zwei Prozessen bzw. Aktivierungsenergien im Volumen die Vermutung, dass es zwei unterschiedliche Arten von sauerstoffinduzierten Defekten gibt. Die Unterschiede liegen hierbei wahrscheinlich in der Geometrie der Defektstruktur, wie bereits im vorherigen Abschnitt vermutet und diskutiert.

Die Identifizierung der Aktivierungsenergien für die Befreiung der eingefangenen Ladungsträger ermöglicht mit Hilfe von Gleichung 2.8 eine Abschätzung der Wellenlänge, die nötig ist, um die Ladungen optisch zu befreien. Bei einer Aktivierungsenergie im Bereich von 1,1-1,4 eV ergeben sich Wellenlängen von 880-1130 nm. Allerdings zeigen sich in den Bauteilcharakteristika keine wesentlichen Änderungen bei der Bestrahlung mit IR-Dioden mit Wellenlängen von 880 nm, 1050 nm, 1300 nm und 1550 nm bei einer Leistung von 400-700 mW. Entweder ist der Wirkungsquerschnitt zu gering oder ein Großteil der Strahlung wird bei einer Bestrahlung durch das Top-Gate von der Elektrode bzw. bei einer Bestrahlung durch das Substrat vom P3HT Volumen absorbiert. Auch kann der Übergang aus der Falle ins Transport-Niveau zwar thermisch induziert werden, aber der optische Übergang ist verboten bzw. benötigt zur Anregung wesentlich größere Energiebeiträge.

11.2 Modell zur Beschreibung der ablaufenden Prozesse

Im letzten Abschnitt werden zur abschließenden Diskussion und zur Überprüfung der erfolgten Beobachtungen die unterschiedlichen Prozesse in einem Modell zusammengefasst, das sowohl an den Kurvenverlauf der Relaxation der Schwellspannung als auch an den Ladestrom während der Fallenbesetzung angepasst wird. Mit Hilfe des Modells sollen die relevanten bzw. dominanten Prozesse identifiziert werden und im Vergleich mit anderen Modellen diskutiert werden. Das Modell zur mathematischen Beschreibung des Kurvenverlaufs wird zunächst Schritt für Schritt entwickelt und anschließend mit dem Kurvenverlauf von anderen Modellen verglichen. Das verwendete Modell ist eine Weiterentwicklung des Modells von Gross *et al.* zur Beschreibung von strahlungsinduzierten Strömen in Copolymeren [139]. In Abbildung 11.5 ist das Modell schematisch skizziert. Im verwendeten Modell werden folgende Annahmen gemacht:

- In der Energielücke von P3HT liegen zwei sauerstoffinduzierte, monoenergetische Fallen-zustände mit den Zustandsdichten $N_{t,1}$ und $N_{t,2}$ vor, die mit einer begrenzten Anzahl an Elektronen besetzt werden können,
- unter Beleuchtung werden Exzitonen erzeugt und können anschließend im gateinduzierten Feld getrennt werden. Dadurch werden freie Ladungsträger mit der Generierungsrate G erzeugt. Die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren erfolgt mit der Rekombinationsrate R_L und folgt der Langevin-Rekombination nach Gleichung 2.12,
- nach der erfolgreichen Trennung der Elektron-Loch-Paare werden die beweglichen Löcher durch die angelegte Drainspannung ausgelesen und die Elektronen relaxieren in die Fallen-zustände. Die Besetzung der Zustände erfolgt mit der Einfangrate r_i und folgt ebenfalls der Langevin-Rekombination nach Gleichung 2.12. Die Einfangrate ist für beide Zustände in erster Näherung identisch $r_i = r_1 = r_2 = r$,
- die Dichten an besetzten Zustände sind $n_{t,1}$ und $n_{t,2}$ und der Besetzungsgrad der Fallen wird mit $\theta_{t,i} = \frac{n_{t,i}}{N_{t,i}}$ gekennzeichnet, damit gilt für die Besetzungswahrscheinlichkeit der unbesetzten Zustände $(1-\theta_{t,i})$,
- für die Befreiung der Ladungsträger aus den Zuständen werden die Aktivierungsenergien $E_{A,1}$ und $E_{A,2}$ benötigt,
- die Befreiungsrate wird mit ν_i gekennzeichnet und folgt Gleichung 2.11b,
- die Wahrscheinlichkeit einen unbesetzten Zustand im LUMO zu finden ist $(1-\theta_n)$ und geht gegen den Wert 1, da im Vergleich zu den Fallendichten eine sehr große Zahl an freien Zuständen im LUMO vorliegt,
- nach der Befreiung kann die Ladung mit der Rekombinationsrate R_L mit ihrer Kompensationsladung rekombinieren oder mit der Rate r_i wieder eingefangen werden, die Rekombination direkt aus der Falle wird als vernachlässigbar angenommen [140],
- ohne anliegendes Feld erfolgt die Rekombination der Elektron-Loch-Paare mit Lebensdauern im Bereich von Nanosekunden [62, 125] und viel schneller als der Wiedereinfang,
- die elektronische Entleerung der Zustände erfolgt wesentlich schneller als die Ausdiffusion des Sauerstoffs und die zeitliche Änderung der Zustandsdichten der Fallen sei vernachlässigbar,
- ohne anliegendes Gatefeld gilt aufgrund der Ladungsneutralität die Gleichung 11.3a,
- aufgrund des Abstandes der Defektzustände von 32 Thiophenringen erfolgt kein Ladungsträgeraustausch zwischen den beiden unterschiedlichen Fallenzuständen [30, 40].

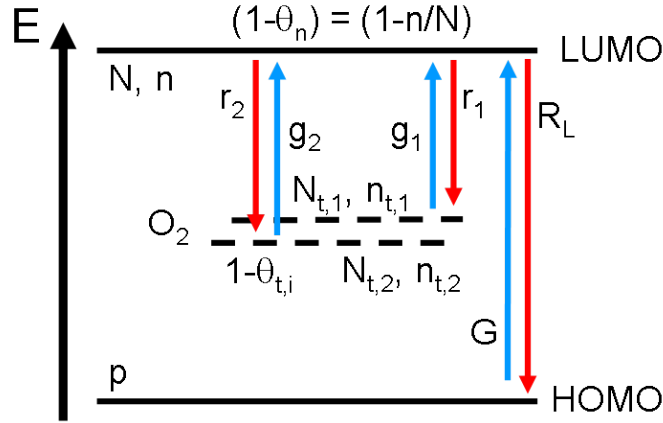


Abbildung 11.5: Schematische Darstellung des erarbeiteten Modells.

Daraus ergeben sich die folgenden Ratengleichungen für die zeitlichen Änderungen an freien bzw. eingefangenen Ladungsträgern nach Gleichung 11.3b bzw. Gleichung 11.3c. Diese stellen ein System aus Differentialgleichungen 1. Ordnung dar. Für dieses Gleichungssystem existiert keine analytische Lösung; deshalb erfolgt die Lösung numerisch. Die verwendeten Größen für die beste Anpassungen sind in Tabelle 11.3 zusammengefasst.

$$p(t) = n(t) + n_{t,1}(t) + n_{t,2}(t) \quad (11.3a)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G + \sum_{i=1}^2 \nu_i \cdot n_{t,i}(t) (1 - \theta_n) - (R_L \cdot p(t) + r_i \cdot N_{t,i} (1 - \theta_{t,i}(t))) n(t) \quad (11.3b)$$

$$\frac{\partial n_{t,i}}{\partial t} = -\nu_i \cdot n_{t,i}(t) (1 - \theta_n) + r_i \cdot n(t) \cdot N_{t,i} (1 - \theta_{t,i}(t)) \quad (11.3c)$$

Der Index i läuft von 1 bis 2, da zwei Fallenzustände angenommen werden. Die Gleichung zur Beschreibung der zeitlichen Änderungen in der Dichte an freien Ladungsträgern setzt sich aus folgenden Termen zusammen:

- Zunahme an freier Ladung mit der Generationsrate G , wenn ein Exziton generiert und anschließend im elektrischen Feld getrennt wird,
- Zunahme an freier Ladung, wenn ein eingefangener Ladungsträger aus einem Fallenzustand ($n_{t,i}$) mit der Befreiungsrate ν_i in einen freien Zustand im LUMO ($N(1 - \theta_n)$) gelangt,
- Abnahme an freier Ladung, wenn ein freier Ladungsträger mit der Rekombinationsrate R_L mit seiner Kompensationsladung rekombiniert,
- Abnahme an freier Ladung, wenn ein freier Ladungsträger (n) mit der Einfangrate r_i in einen freien Fallenzustand ($N_{t,i}(1 - \theta_{t,i}(t))$) relaxiert.

Die Gleichung zur Beschreibung der zeitlichen Änderungen in der Dichte an eingefangenen Ladungsträgern hingegen setzt sich aus folgenden zwei Termen zusammen:

- Abnahme an eingefangener Ladung, wenn ein eingefangener Ladungsträger aus einem Fallenzustand ($n_{t,i}$) mit der Befreiungsrate ν_i in einen freien Zustand im LUMO ($N(1 - \theta_n)$) gelangt,
- Zunahme an eingefangener Ladung, wenn ein freier Ladungsträger (n) mit der Einfangrate r_i in einen freien Fallenzustand ($N_{t,i}(1 - \theta_{t,i}(t))$) relaxiert.

Mit dem aufgestellten Gleichungssystem kann nun der zeitliche Verlauf des gemessenen Drainstroms angepasst werden, der während der Fallenbesetzung unter Beleuchtung der Transistoren fließt. Hierbei ist der Drainstrom nach Gleichung 5.4a getrieben durch die bewegliche Löcherdichte p , die in den Kapiteln 5.1 und 5.2 zu $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt wurde.

$$I_D = ep\mu_p \frac{V_D}{L} \cdot W d_{Au} \quad (5.4a)$$

In Abbildung 11.6a ist gezeigt, dass sich der zeitliche Verlauf der errechneten Werte für p gut an den gemessenen Verlauf anpassen lässt. Der Anstieg der Löcher- und Elektronendichten zu Beginn lässt sich folgendermaßen erklären: Durch die Bestrahlung werden Exzitonen erzeugt und im anliegenden elektrischen Feld getrennt. Dadurch wird freie Ladung mit der Generationsrate G erzeugt. Die beweglichen Löcher treiben den Strom. Wird ein Loch am Drain-Kontakt ausgelesen, so wird am Source-Kontakt ein neues Loch injiziert. Es fließt somit ein konstanter Strom. Die Elektronen relaxieren in die Defektzustände und die Besetzungsdichte der Fallen $n_t = n_{t,1} + n_{t,2}$ steigt mit der Zeit an. Bei den Defektzuständen handelt es sich um lokalisierte Zustände und die eingefangenen Elektronen bilden eine negative Hintergrundladung. Nach einigen Sekunden erreicht die Elektronendichte ein Maximum, klingt wieder ab und sättigt nach etwa 100 min. Das Abklingen der Elektronendichte lässt sich auf die erhöhte Besetzung der Fallenzustände zurückführen. Nach ca. 100 min erfolgt keine weitere Besetzung der Fallenzustände mehr und das System befindet sich im dynamischen Gleichgewicht. Im Gleichgewicht werden keine zusätzlichen Exzitonen mehr getrennt, da die elektrischen Felder durch die vorhandene Ladung kompensiert sind. Dieser Zustand ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, da nach einer Beleuchtungszeit von 10-20 min eine Sättigung der optisch induzierten Änderungen eintritt. Nach dieser Zeit sind die beiden Fallenzustände in etwa gleich besetzt. An diesem Punkt entspricht die vorhandene Löcherkonzentration p nach Gleichung 11.3a im Wesentlichen der Summe an eingefangener Ladung $n_t = n_{t,1} + n_{t,2}$, da n vernachlässigbar klein ist.

Zusätzlich zum Ladestrom kann das Modell auch den Kurvenverlauf der Relaxation der Schwellspannung beschreiben. Hier ist $G = 0$, da die Relaxation der Schwellspannung in Dunkelheit

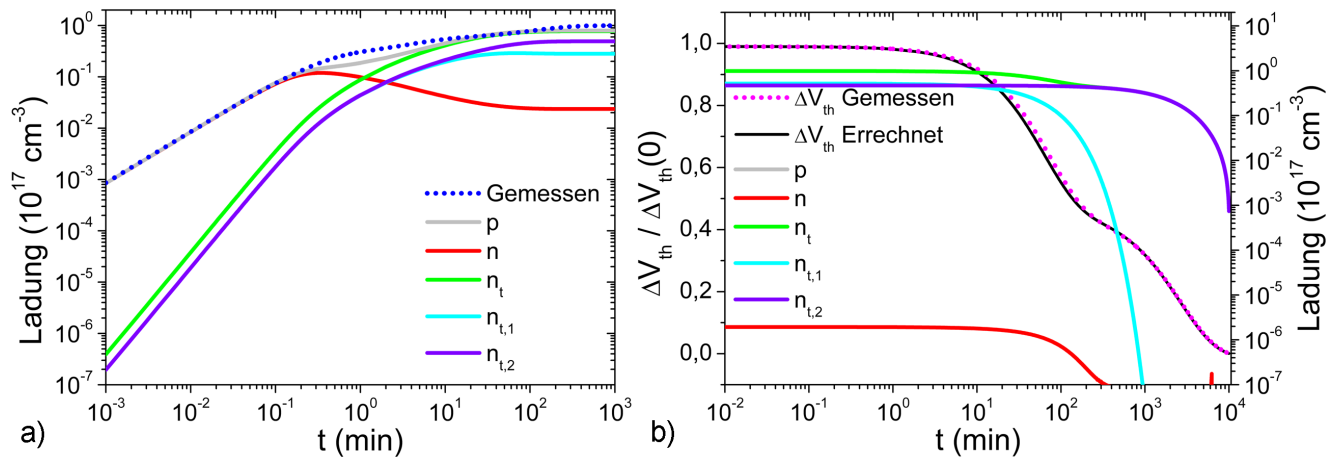


Abbildung 11.6: Anpassung der Ratengleichungen an den zeitlichen Verlauf des Ladestroms und an die zeitliche Relaxation der Schwellspannung. a) Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf von p , n , n_t und $n_{t,i}$ nach den Gleichungen 11.3a, 11.3b und 11.3c. Die punktierte Linie stellt die fließende Ladung des gemessenen Ladestroms eines Transistors mit PIC01 als Isolator unter Bestrahlung mit Weißlicht bei $V_D = -20\text{V}$ und $V_G = +40\text{V}$ dar. Nach Gleichung 5.4a wird der Ladestrom getrieben durch die bewegliche Löcherdichte p . b) Aufgetragen mit Bezug zur linken Achse sind der gemessene zeitliche Verlauf der normierten Relaxation der Schwellspannung nach dem Erzeugen der optisch induzierten Instabilität als punktierte Linie und als durchgezogene Linien die errechneten Werte für die Schwellspannungsverschiebung. Die errechneten Ladungsdichten p , n , n_t und $n_{t,i}$ beziehen sich auf die rechte Achse. Aufgrund der kurzen Lebensdauer von Elektron-Loch-Paaren entspricht die Summe an eingefangener Ladung $n_t = n_{t,1} + n_{t,2}$ in erster Näherung der Löcherkonzentration $p = n + n_{t,1} + n_{t,2}$, da n vernachlässigbar klein ist.

erfolgt und keine Ladungsträger optisch generiert werden. Es gilt zu beachten, dass die Schwellspannung ein Grenzflächenparameter ist und eine Umrechnung der Ladungsdichten im Volumen die Kenntnis des relevanten Kanalbereichs des Transistors erfordert. Zur Umrechnung werden folgende Annahmen gemacht: Die Schwellspannungsverschiebung wird nach Gleichung 7.1 durch 10^{11} cm^{-2} besetzte Zustände induziert (vergleiche Kapitel 7), die Akkumulation der Ladung erfolgt in den ersten drei bis fünf Monolagen der Grenzfläche [141] und die Ausdehnung einer Monolage entspricht etwa 2 nm [30, 142].

$$n_t = \frac{C_A \cdot \Delta V_{th}}{e} \quad (7.1)$$

Somit beträgt die Ausdehnung der Akkumulationsschicht $\approx 10\text{ nm} = 10^{-6}\text{ cm}$, was bei einer Ladungsdichte von 10^{17} cm^{-3} ca. 10^{11} Grenzflächenzuständen pro cm^2 entspricht. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten im Bereich von 10^{11} cm^{-2} . In Abbildung 11.6b ist gezeigt, dass die errechneten Werte aus dem Modell in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten sind. Hierbei entspricht der errechnete Verlauf der Schwellspannung der Abnahme an eingefangener Ladung n_t . Die Abnahme der Schwellspan-

nungsverschiebung nach wenigen Minuten lässt sich durch ein Entleeren der flachen Fallenzustände $n_{t,1}$ erklären (vergleiche Abbildung 11.6 für $t < 100$ min) und der Abfall nach einigen Tagen ist auf die Entleerung der tiefen Fallenzustände $n_{t,2}$ zurückzuführen (siehe Abbildung 11.6 für $t > 100$ min). Nach etwa einer Woche ($t = 10^4$ min) sind alle Fallenzustände entleert und die induzierte Schwellspannungsverschiebung ist vollständig abgeklungen. Aufgrund der kurzen Lebensdauer von Elektron-Loch-Paaren fällt die Dichte an freien Elektronen n bereits zu Beginn der Messung sehr stark ab, was bei der gewählten Achsenskalierung in der Abbildung nicht zu sehen ist. Sowohl der Kurvenverlauf des Ladestroms als auch der Verlauf der Relaxation der Schwellspannung lassen sich somit gut mit dem Modell beschreiben.

Tabelle 11.3: Verwendete Größen für die Ratengleichungen.

	Parameter	Wert
Randbedingungen Füllen der Fallen	$p(t = 0)$	0
	$n(t = 0)$	0
	$n_{t,i}(t = 0)/N_t$	0
	$\theta_{t,i}(t = 0)$	0
	G	$10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
Randbedingungen Entleeren der Fallen	$n_{t,1}/n_{t,2}$	≈ 1
	$\theta_{t,i}(t)$	< 1
	G	0
Verwendete Größen	θ_n	0
	μ_p	$(0,5 - 1) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
	μ_n	$10^{-2} \mu_p$
	k_B	$8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$
	T	295 K
	ν_0	10^{16} Hz
	q	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
	ϵ_r	3,5-4,0
	ϵ_0	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$
	$N_{t,i}$	10^{18} cm^{-3}
	R_L	$(2,3 - 4,5) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$
	r_i	$10^{-2} R$
	$E_{A,1}$	1,11 – 1,16 eV
	$E_{A,2}$	1,24 – 1,26 eV

In Abbildung 11.7a ist ein Vergleich der Lösung der Ratengleichungen mit den Relaxationen der Schwellspannungen für die OFETs mit PMMA und PIC01 als Isolatormaterial bei einer Temperatur von 22 °C in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen (ambiante Bedingungen und Stickstoffatmosphäre) dargestellt. Hierbei wurde die Umrechnung auf die Grenzflächenzustände, die eine Schwellspannungsverschiebung nach Gleichung 7.1 in den Bauteilen induzieren, analog zum Vorgehen für Abbildung 11.6b durchgeführt. Bei der Entladung ist $G = 0$, da in Dunkelheit keine weiteren Ladungen generiert werden. Durch die Verwendung der Parameter aus Tabelle

11.3 kann für alle Messungen unabhängig von den verwendeten Isolatoren oder den Auslagerungsbedingungen ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und den Messpunkten erreicht werden.

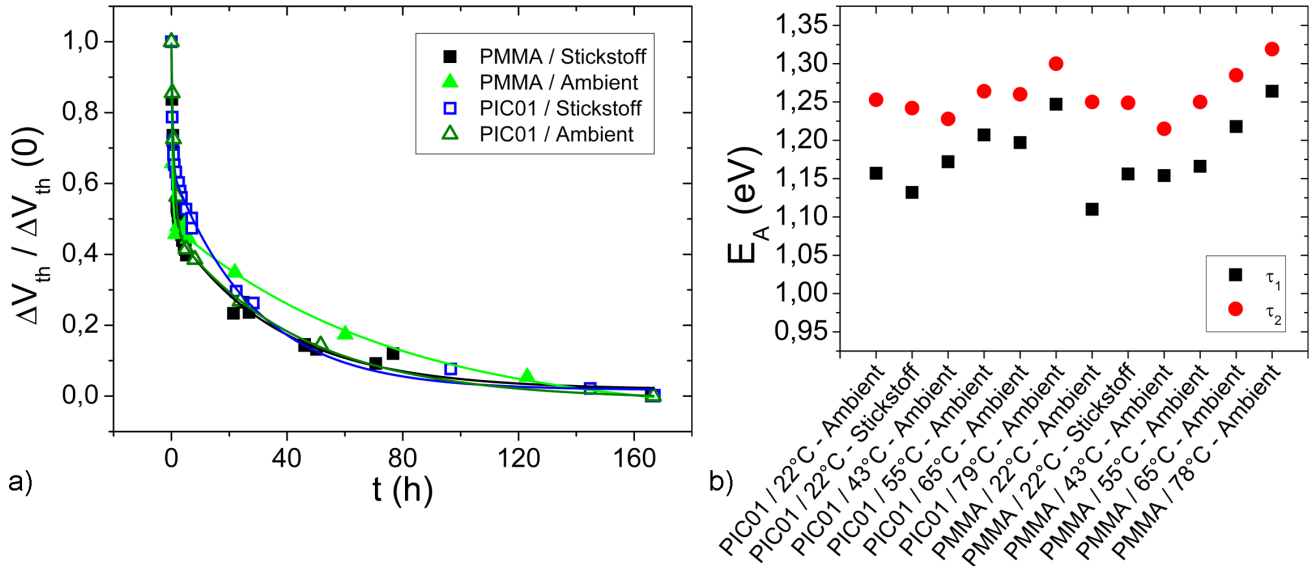


Abbildung 11.7: Anpassung der Ratengleichungen an die zeitlichen Relaxationen der Schwellspannungen. a) Die Messpunkte der Relaxation der Schwellspannung sind als Symbole dargestellt und die durchgezogenen Linien sind die errechneten Kurven nach den Ratengleichungen. Aufgetragen ist der Verlauf der Summe der beiden Zustandsdichten $n_{t,1}$ und $n_{t,2}$, woraus sich die Schwellspannungsverschiebungen nach Gleichung 7.1 ergeben. b) Aktivierungsenergien der Relaxationsprozesse der induzierten Schwellspannungsverschiebungen in Abhängigkeit von den Isolatormaterialien, der Temperatur während der Relaxation und den vorherigen Auslagerungsbedingungen.

Die Beschleunigung der Relaxationsprozesse unter der Annahme einer thermischen Aktivierung, wie bereits in Abbildung 11.3a gezeigt, kann ebenfalls mit den vorgeschlagenen Ratengleichungen beschrieben werden. Die resultierenden Aktivierungsenergien sind in Abbildung 11.7b als Funktion der Temperatur, des Isolatormaterials und der Auslagerungsbedingungen zusammengefasst und liegen im Bereich zwischen 1,10 eV und 1,35 eV. Die Zeitkonstanten, die sich nach Gleichung 2.11a aus diesen Aktivierungsenergien ergeben, liegen analog zu den Ergebnissen aus Abbildung 11.1b im Bereich von wenigen Stunden für die Befreiung aus den energetisch flachen Fallen und von wenigen Tagen für die tieferen Fallen. Die Aktivierungsenergien für höhere Temperaturen während der Relaxation sind im Vergleich zur Relaxation bei Raumtemperatur leicht erhöht. So ergibt sich bei einem Unterschied von ca. +50 K unabhängig vom Isolatormaterial eine Erhöhung von etwa 100 meV. Allerdings erfolgt die Relaxation der Schwellspannung bei Temperaturen oberhalb von 60 °C sehr schnell, so dass der Startwert der Schwellspannung stark fehlerbehaftet ist und flachere Zustände möglicherweise bereits entleert sind. Dies bedeutet: Wenn sich zu Beginn der Relaxation der Schwellspannung energetisch flachere Zustände schnell entleeren oder schneller in tiefere Zustände relaxieren, ergeben sich in der Auswertung leichte Verschiebungen der Aktivierungsenergien zu größeren Werten, da die energetisch tieferen Fallenzustände stärker

ins Gewicht fallen. Der Fehler aufgrund dieser Zusammenhänge ist größer für die schnellen Prozesse zu Beginn der Messung bzw. für die kürzeren Zeitkonstanten; es zeigt sich in Abbildung 11.7b für die Aktivierungsenergien der langsameren Prozesse eine geringere Verschiebung der Aktivierungsenergien von etwa 50 meV. Zusätzlich zu dieser Betrachtung wurde die Beweglichkeit der Ladungsträger in erster Näherung als konstant angenommen; dies kann ebenfalls als Fehlerbeitrag eine Rolle spielen, da die Rekombinationsrate und der Wiedereinfang von der Beweglichkeit abhängen. Allerdings zeigt sich bei der Anpassung der Kurven, dass der Kurvenverlauf empfindlich von den Aktivierungsenergien abhängt und die langsame Befreiung der Ladung im Vergleich zu der schnellen Rekombination der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. So ändern sich die Zeitkonstanten bei einer Variation der Aktivierungsenergie um 100 meV von 1,15 eV auf 1,25 eV um mehr als zwei Größenordnungen, während sich die Beweglichkeit im untersuchten Temperaturbereich maximal verdoppelt (vergleiche Abbildung 5.5). Somit spielen die thermisch induzierten Änderungen der Beweglichkeit im Wesentlichen nur eine vernachlässigbare Rolle. Alle hier ermittelten Aktivierungsenergien sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Aktivierungsenergien zwischen 1,1 eV und 1,4 eV (vergleiche Abschnitt 11). Dies deutet darauf hin, dass die dominanten und geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse die Befreiung aus den Fallenzuständen sind.

Zusätzlich zu den Berechnungen mittels der diskutierten Ratengleichungen wurde überprüft, welchen Einfluss eine Reduktion der sauerstoffinduzierten Zustände durch Diffusionsprozesse hat. Dazu wurde die Anzahl an vorhandenen Fallenzuständen $N_{t,i}$ als weiterer zeitabhängiger Parameter eingeführt und der zeitliche Verlauf in erster Näherung als linear betrachtet, wie bereits in Abbildung 10.1 gezeigt. Aufgrund dieser Verfeinerung der Gleichungssysteme ergab sich kein wesentlicher Einfluss auf den Kurvenverlauf. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür liegt in der Tatsache begründet, dass das Eliminieren der Defektzustände durch eine Diffusion des Sauerstoffs aus dem Bauteil langsamer abläuft als die elektronische Entleerung der Zustände (vergleiche Abbildung 11.2). Die Unterschiede in den Zeitskalen werden bei erhöhten Temperaturen noch deutlicher, was der Vergleich von Abbildung 10.1 und Abbildung 11.3 zeigt. Bei Temperaturen über 70 °C entleeren sich die Zustände bereits nach wenigen Minuten während sich nach 24 h noch über 30 % des Sauerstoffs in den Bauteilen befindet.

Des Weiteren wurde versucht, den Verlauf der Relaxation mit einem einzelnen Fallenzustand bzw. mit aus der Literatur bekannten Modellen zu beschreiben. Dies soll hier nur kurz vorgestellt und nicht im Detail diskutiert werden, da es mit diesen Modellen nicht möglich war, den Kurvenverlauf abzubilden. Hierbei wurden im Wesentlichen drei weitere Ansätze verfolgt:

- In der Literatur werden häufig empirische Korrekturfaktoren (z.B.: β) verwendet und eine verzerrt-exponentielle (engl.: stretched-exponential) Abhängigkeit der Form $V_{th}(t) \propto \left(1 - \exp\left(-(t/\tau)^\beta\right)\right)$ zur Beschreibung von elektrochemischen Änderungen angenommen [134, 135, 143, 144]. Hierbei ergeben sich empirische Werte für β , die in der Regel zwischen

0,2 und 0,6 liegen. Mit diesem Ansatz konnte der Kurvenverlauf nicht angepasst werden. Zudem würde ein empirisches Modell die physikalischen Zusammenhänge weder bestätigen noch widerlegen können.

- Es liege nur ein einzelner Fallenzustand innerhalb der Energielücke mit einer Gaußverteilung nach Gleichung 2.2 vor. Hier wurde die Breite der Zustandsdichte im Bereich von 40-100 meV variiert, bei einer Variation des energetischen Schwerpunkts der Verteilung zwischen 0,9-1,2 eV. Der experimentell beobachtete, deutliche Übergang zwischen den beiden Zeitkonstanten lässt sich allerdings mit einer einzelnen, gaußverteilten Falle nicht abbilden und der Übergang ist verschmierter. Die beste Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Kurvenverlauf wurde mit zwei gaußverteilten Zuständen mit extrem geringer Breite erreicht, was im Wesentlichen einer Verfeinerung des oben entwickelten Modells mit zwei diskreten Zuständen entspricht und keine deutliche Verbesserung der Anpassung bei höherem Rechenaufwand liefert.
- Als dritter Ansatz wurde erneut eine monoenergetische Falle angenommen und die beiden unterschiedlichen Zeitkonstanten wurden als die Prozesse der Befreiung aus der Falle $\tau_t = \tau_0 \cdot \exp(E_A/k_B T)$ und der anschließenden dichteabhängigen Rekombinationszeit $\tau_R = 1/(n(t) \cdot R_L)$ identifiziert. Hieraus ergibt sich das folgende Gleichungssystem mit der Lösung aus Gleichung 11.4d. $Ei(t)$ ist hier das exponentielle Integral von $-\infty$ bis t' mit $Ei(t) = \int_{-\infty}^{t'} \frac{\exp(-t) dt}{t}$.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = +\nu \cdot n_t(t) - (R_L \cdot p(t) + r \cdot N_t) n(t) \quad (11.4a)$$

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = -\nu \cdot n_t(t) + r \cdot N_t \cdot n(t) \quad (11.4b)$$

$$p(t) = n(t) + n_t(t) \quad (11.4c)$$

$$\begin{aligned} & n_t(t=0) \cdot \exp\left(\frac{\tau_t(1-\exp(-\frac{t}{\tau_t}))}{\tau_R}\right) \\ &= \frac{1}{1 + \frac{\tau_t}{\tau_R} \cdot \exp\left(\frac{\tau_t}{\tau_R}\right) \cdot \left(Ei\left(-\frac{\tau_t}{\tau_R}\right) - Ei\left(-\frac{\tau_t \cdot \exp(\frac{t}{\tau_t})}{\tau_R}\right)\right)} \end{aligned} \quad (11.4d)$$

Der Vorteil dieses Ansatzes liegt in der analytischen Lösbarkeit des Gleichungssystems unter vereinfachten Annahmen. Dadurch verringert sich der Rechenaufwand und die generellen physikalischen Zusammenhänge der Einflussgrößen sind einfacher zu interpretieren. Allerdings konnte auch mit diesem Ansatz der Kurvenverlauf nicht abgebildet werden. Die Annahme einer ratenlimitierenden Rekombination bei vergleichbaren Zeitkonstanten der Prozesse macht nach Gleichung 2.12 erst bei Ladungsträgerdichten im Bereich $\leq 10^6 \text{ cm}^{-3}$

Sinn, was einer Schwellspannungsverschiebung weit unter 10^{-3} V entsprechen würde. Diese Verschiebung wäre kleiner als die Bauteilschwankungen und die Messgenauigkeiten.

Somit war es aus den diskutierten Gründen nicht möglich, den Kurvenverlauf der Schwellspannung mit einem dieser drei Modelle anzupassen. Dies verdeutlicht, dass nicht nur ein einzelner sondern zwei Defektzustände vorliegen.

Zusammenfassend kann in diesem Abschnitt ein Modell vorgestellt werden, das die ablaufenden Prozesse sowohl für die Besetzung als auch für die Entleerung der Fallenzustände mit guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten beschreibt. Der dominante Faktor und damit der limitierende Schritt für die elektronische Entleerung der Defektzustände ist die langsame Befreiung der eingefangenen Ladungsträger aus den sauerstoffinduzierten Zuständen in der Energielücke. Die beste Anpassung erfolgt unter der Annahme von zwei Fallenzuständen mit einem Unterschied in der energetischen Tiefe im Bereich von 100 meV. Die Aktivierungsenergien zur Befreiung der Ladungsträger liegt für die Grenzflächenzustände bei 1,1-1,4 eV. Aufgrund der beiden unterschiedlichen Zustände ergeben sich zwei Zeitkonstanten, die im Bereich von wenigen Stunden bzw. einigen Tagen liegen. Hierbei erfolgt die Entladung der Zustände wesentlich schneller als die Diffusion des Sauerstoffs aus dem Bauteil heraus (siehe Abbildung 11.2). Weder die Dichte der Zustände noch der Füllgrad der vorhandenen Zustände zu Beginn der Relaxation ändern den Verlauf der Relaxation. Der Kurvenverlauf und damit die Entleerung der Zustände ist nahezu unabhängig vom Isolatormaterial, da die Defektzustände vermutlich an den Thiophenringen lokalisiert sind und nicht in den Gateisolatoren. Der Vergleich der Kurvenverläufe in Abbildung 11.7 zeigt, dass die Grenzflächen und damit verbundene Wechselwirkungen mit den Molekülen der Gateisolatoren nur vernachlässigbar kleine Unterschiede aufweisen. Durch eine Erhöhung der Temperatur kann die Entleerung der Zustände deutlich beschleunigt werden, da die Befreiung der eingefangenen Ladungen thermisch aktiviert ist.

12 Zusammenfassung Teil III

In Teil II wurde gezeigt, dass Sauerstoff in die funktionalen Schichten der Bauteile eindiffundieren kann und unter welchen Bedingungen sich die sauerstoffinduzierten Zustände füllen lassen. In Teil III wurde nun erläutert, in welchem zeitlichen Rahmen die Entfernung des Sauerstoffs durch eine Diffusion aus dem Bauteil heraus abläuft und auf welche Art und Weise die elektronische Entleerung der Zustände erfolgt. In der Abbildung 12.1 sind die wesentlichen Erkenntnisse aus Teil III dieser Dissertation schematisch zusammengefasst.

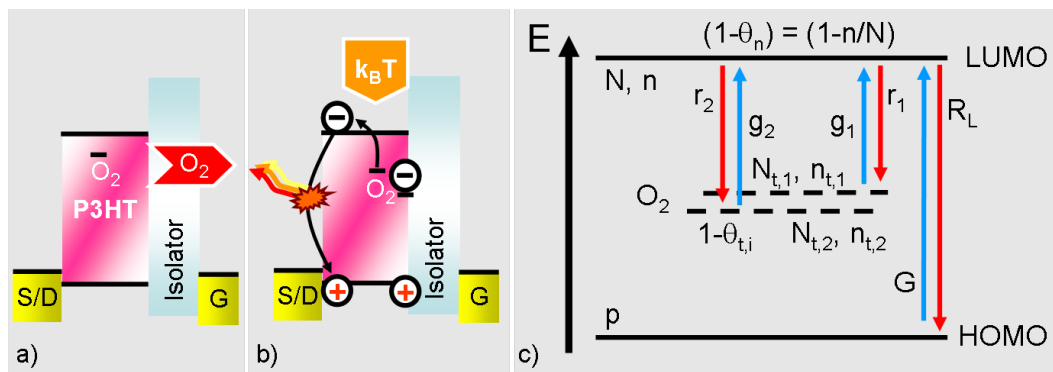


Abbildung 12.1: Skizzierung der Ergebnisse zur Entfernung der Bauteilinstabilitäten. a) Nachdem der Sauerstoff-P3HT-Komplex aufgebrochen worden ist, kann Sauerstoff aus dem Bauteil heraus diffundieren. Durch die Ausdiffusion des Sauerstoffs wird der Fallenzustand entfernt. Die Diffusion ist thermisch aktiviert und kann durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt werden. b) Die Entladung der Zustände ist ebenfalls thermisch aktiviert und erfolgt im Volumen schneller als an der Grenzfläche, da die gefangenen Ladungsträger im Volumen eine kleinere Aktivierungsenergie besitzen als an der Grenzfläche. In beiden Fällen konnten zwei Prozesse identifiziert werden, welche in einer kürzeren und einer längeren Zeitkonstante resultieren. c) Das entwickelte Modell zur Beschreibung der ablaufenden Prozesse über unterschiedliche Ratengleichungen.

- **Diffusion des Sauerstoffs aus den Bauteilen heraus:** Zu Beginn dieses Teils wurde aufgezeigt, dass der Sauerstoff nach der Eindiffusion und der Komplexbildung durch eine Auslagerung an einer sauerstofffreien Umgebung wieder aus dem Bauteil ausdiffundieren bzw. der Fallenzustand entfernt werden kann. Durch das Entfernen des Sauerstoffs wird die Anzahl an Fallenzuständen reduziert - und damit auch die induzierbaren Änderungen der Transistorkennwerte. Die Diffusion des Sauerstoffs aus den Bauteilen erfolgt langsamer als die Diffusion in das Bauteil hinein, da die generierten Komplexe eine gewisse Bindungsenergie besitzen, welche zuerst überwunden werden muss; dadurch wird die Diffusion verlangsamt. Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Diffusion merklich, da in der Regel eine thermische Aktivierung der Diffusionskonstante vorliegt.

-
- **Entleeren der Zustände:** Nach dem optisch induzierten Befüllen der Zustände mit Elektronen können die Zustände wieder entleert werden und die induzierten Änderungen in den Transistorkennwerten werden entfernt. Die zeitliche Relaxation von V_{th} und des Off-Stroms erfolgt durch zwei unabhängige, thermisch aktivierte Prozesse, die sich durch zwei unterschiedliche Zeitkonstanten bzw. Aktivierungsenergien beschreiben lassen. Die kürzere Zeitkonstante für die elektronische Entleerung liegt im Bereich von wenigen Stunden und die lange Zeitkonstante der Entleerung im Bereich von einigen Tagen. Damit erfolgt die elektronische Entleerung der Zustände für beide Zeitkonstanten deutlich schneller als die Diffusion des Sauerstoffs aus den Bauteilen. Die Ausdiffusion des Sauerstoffs ist erst nach Wochen abgeschlossen und somit ist der langsamere Prozess der elektronischen Entleerung der Zustände nicht mit der Diffusion des Sauerstoffs zu korrelieren.
 - **Aktivierungsenergien zur Befreiung der eingefangenen Ladungsträger:** Die Entleerung der Zustände erfolgt thermisch aktiviert und eine Erhöhung der Temperatur um 53 °C von Raumtemperatur auf 75 °C reduziert die zeitliche Relaxation der Schwellspannung zurück in den Ausgangszustand von Tagen auf wenige Minuten. Die zugehörigen Aktivierungsenergien betragen 1,1-1,4 eV.
 - **Physikalisches Modell zur Beschreibung der ablaufenden Prozesse:** Im letzten Abschnitt dieses Teils wurde ein Modell vorgestellt, mit dem die ablaufenden Prozesse sowohl während der Besetzung der Zustände als auch die Relaxation der Schwellspannung beschrieben werden können, wobei eine sehr gute Übereinstimmung mit den zeitlichen Verläufen der relevanten Größen erreicht werden kann. Der bestimmende oder dominante Prozess ist die Befreiung der eingefangenen Ladung aus den sauerstoffinduzierten Zuständen. Wahrscheinlich rekombinieren die befreiten Ladungsträger nach der Befreiung mit ihren Kompensationsladungen.

Teil IV

Zusammenfassung der Dissertation

Im Rahmen dieser Dissertation wurde das Verhalten von P3HT-basierten Feldeffekttransistoren im Betrieb charakterisiert. Das Ziel war hierbei die Analyse der Einflüsse von unterschiedlichen Umgebungsbedingungen auf die Transistorkennwerte (V_{th} , μ , On- bzw. Off-Strom). Untersucht wurden die Auswirkungen von Sauerstoffgehalt, optischer Bestrahlung, Luftfeuchtigkeit und unterschiedlichen Temperaturen auf die Bauteileigenschaften. Es wurde gezeigt, unter welchen Bedingungen sich die verwendeten Materialien und die Bauteile im Betrieb stabil verhalten. Hier wurden sowohl die thermischen Stabilitäten als auch die optischen Eigenschaften der verwendeten Materialien untersucht. Es zeigte sich, dass bei Temperaturen unterhalb von 90 °C keine strukturellen Änderungen in den Materialien auftreten und dieser Temperaturbereich somit als unkritisch im Bezug auf ein stabiles Bauteilverhalten betrachtet werden kann. Die optischen Untersuchungen an den einzelnen Materialien zeigten im sichtbaren Spektralbereich für die isolierenden Organiken eine hohe Transmission und für P3HT eine breite Absorption. Wellenlängen unter 350 nm wurden als kritisch betrachtet und bewusst vermieden. Mit Hilfe der optischen Methoden konnte die Energielücke von P3HT zu 1,9 eV bestimmt werden und durch eine optische Bestrahlung in diesem Wellenlängenbereich können in P3HT Exzitonen generiert werden. Die anderen organischen Materialien (PMMA, PIC01 und PET) zeigten im Wesentlichen eine durchgehend hohe Transmission im untersuchten Wellenlängenbereich von 350-850 nm.

Bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Bauteile im Betrieb zeigten sich ebenfalls keine Instabilitäten unter inerter Atmosphäre und in Dunkelheit. Es liegt zwar bereits eine endliche Volumendotierung und eine besetzte Grenzflächenzustandsdichte im P3HT aufgrund von Verunreinigungen und anderen Defekten vor; aber diese beeinflussen die Bauteile im zeitlichen Rahmen der Messzeiten nur geringfügig. Allerdings wurde deutlich, dass die Bauteilkennwerte (V_{th} , μ , On- bzw. Off-Strom) aufgrund mangelnder Reproduzierbarkeit bei der Herstellung

und der hohen Unordnung in organischen Systemen deutlichen statistischen Schwankungen unterliegen. Es ergeben sich Standardabweichungen im Bereich von 30 % ergeben.

Die Diskussion der Bedingungen, die zur Erzeugung von Instabilitäten in den Bauteilen führen, sowie die Erläuterungen der Änderungen in den Bauteilkennwerten lassen sich wie folgt zusammenfassen: In einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre kann Sauerstoff durch die organischen Schichten diffundieren und mit den P3HT-Ketten einen Komplex bilden. Die Komplexbildung ist hierbei auf den Thiophenring lokalisiert und induziert einen Zustand in der Energielücke von P3HT. Erfolgt nun der Betrieb der Bauteile in Verarmung unter gleichzeitiger Bestrahlung mit Wellenlängen im Bereich der Fundamentalabsorption von P3HT, so können die optisch generierten Exzitonen im gateinduzierten Feld getrennt werden. Dadurch werden aus den Elektron-Loch-Paaren freie Elektronen und Löcher erzeugt. Während die beweglichen Löcher ausgelesen werden können, besetzen die freien Elektronen die sauerstoffinduzierten Zustände und bilden einen Charge-Transfer-Complex aus. Das Vorhandensein dieser CTCs an der Grenzfläche und im P3HT-Volumen ändert die Bauteileigenschaften deutlich. Die Resultate sind positive Schwellspannungsverschiebungen und Anstiege in den Off-Strömen. Die dominanten Diffusionspfade der Sauerstoffmoleküle durch die organischen Schichten konnten im Rahmen dieser Dissertation nicht abschließend geklärt werden. Aufgrund der Weglängen und der Diffusionskonstanten ist nach den Fick'schen Gesetzen (siehe Gleichungen 2.13a, 2.13b und 2.13c) der Pfad durch die 500 nm dünne Isolatorschicht mit anschließender lateraler Diffusion durch das P3HT der dominante Pfad. Um die auftretenden Instabilitäten zu verhindern, müssen die Bauteile stets in Dunkelheit oder unter Ausschluss von Sauerstoff betrieben werden. Zur Minimierung der Änderungen könnten die Bauteile mit einer sauerstoffundurchlässigen Barrierschicht verkapselt werden, die idealerweise auch lichtundurchlässig ist.

Durch die Analyse der elektronischen Entleerung und der Entfernung der sauerstoffinduzierten Zustände zeigte sich, dass der Sauerstoff analog zur Eindiffusion wieder dekomplexieren und aus den Bauteilen ausdiffundieren kann. Aufgrund des zusätzlichen Energiebeitrags der Dekomplexierung erfolgt die Entfernung des Sauerstoffs langsamer als die Eindiffusion. Neben der Diffusion des Sauerstoffs aus den Bauteilen heraus, was einer Eliminierung der Zustände in der Bandlücke von P3HT entspricht, können die Zustände auch elektrisch entladen werden. Dabei erfolgt eine thermisch aktivierte Befreiung der Ladungsträger. Die Entleerung erfolgt durch zwei unabhängige, thermisch aktivierte Prozesse mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien im Bereich von 1,1-1,4 eV. Die resultierenden Zeitkonstanten für die beiden Einzelprozesse liegen im Bereich von wenigen Stunden bzw. einigen Tagen. Damit erfolgt die Entleerung der Zustände schneller als die Diffusion des Sauerstoffs aus dem Bauteil heraus (im Bereich von Wochen) und die Prozesse können getrennt voneinander betrachtet werden. Sowohl das Entleeren und Besetzen der Zustände als auch die Ein- und Ausdiffusion des Sauerstoffs sind reversible Prozesse und ziehen keinerlei Schädigungen der Bauteile nach sich. Die diskutierten Beobachtungen

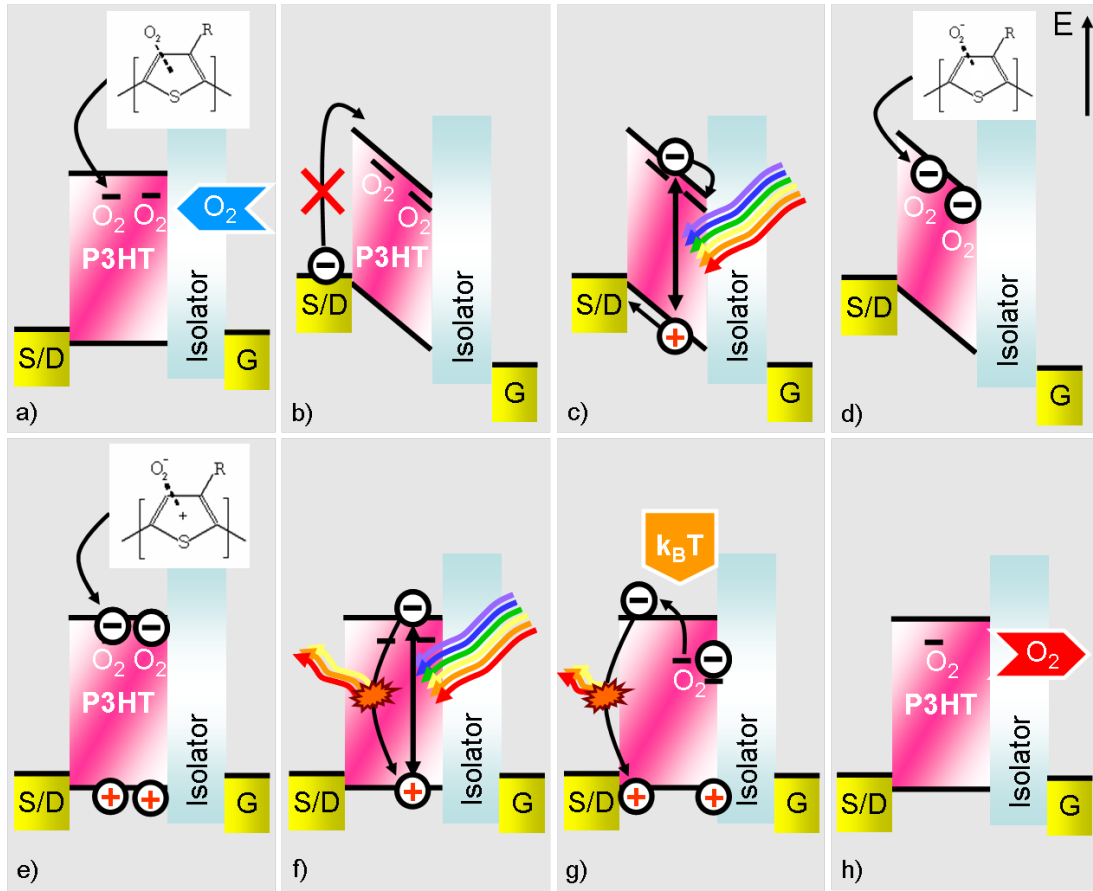


Abbildung 12.2: Zusammenfassung der Ergebnisse. Dargestellt ist ein Querschnitt in vertikaler Richtung durch einen Transistor. a) Im ersten Schritt diffundiert Sauerstoff in die Bauteile hinein und bildet mit P3HT einen Komplex aus. Die skizzierte Geometrie der Komplexe wurde der Arbeit von Abdou *et al.* entnommen [30]. b) Eine Injektion von Elektronen über die Goldkontakte ist aufgrund der Injektionsbarriere auch bei positiven Gatespannungen nicht möglich. c) Elektronen können optisch generiert werden. Unter Bestrahlung der Bauteile mit Wellenlängen im Bereich der Energielücke von P3HT werden Exzitonen generiert. Im gateinduzierten Feld werden die Exzitonen getrennt, die beweglichen Löcher über den Drain-Kontakt ausgelesen und die freien Elektronen besetzen die sauerstoffinduzierten Zustände. d) Die Elektronen bilden mit dem P3HT- O_2 -Komplex einen CTC aus. e) Der negativ geladene CTC wird durch die positive Ladung eines injizierten Lochs kompensiert und das System besitzt einen erhöhten Dotiergrad. Das Resultat ist eine Erhöhung des Off-Stroms und eine positive Verschiebung der Schwellspannung. f) Ohne angelegte Gatespannung bzw. in Lochakkumulation erfolgt kein Einfang von freien Elektronen, da die Elektron-Loch-Paare nicht effizient getrennt werden können und nach kurzer Zeit rekombinieren. g) Das thermisch aktivierte Entleeren der besetzten Zustände kann durch das Zuführen von thermischer Energie beschleunigt werden. Es liegen zwei Zustände mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien vor. Die Aktivierungsenergie für die Befreiung der Ladungsträger aus Grenzflächenzuständen ist hierbei größer als die Aktivierungsenergie von Volumenzuständen. Nach der Befreiung der Elektronen rekombinieren diese vermutlich mit den Kompensationsladungsträgern. h) Die Auslagerung der Bauteile an sauerstoffarmer Umgebung induziert die Diffusion von Sauerstoff aus dem Bauteil. Hierbei erfolgt die Diffusion aus dem Bauteil heraus langsamer als die Diffusion in das Bauteil hinein, da die Sauerstoffmoleküle als Komplex gebunden sind. Die Zeitkonstanten für das Entleeren der Zustände sind wesentlich kürzer als die Zeitkonstanten für die Diffusion des Sauerstoffs.

konnten erfolgreich in ein mathematisches Modell zur Beschreibung der ablaufenden Prozesse zusammengefügt werden. Die Ergebnisse und deren logischer Ablauf sind in der Abbildung 12.2 als Schema zusammenfassend dargestellt.

Verwendete Symbole und Abkürzungen

$[O_2]$	Sauerstoffgehalt
α	Inverser Lokalisierungsradius
β	empirischer Korrekturfaktor
$\partial c / \partial t$	Zeitliche Änderung der Konzentration
$\partial c / \partial x$	Konzentrationsgradient
$\partial n / \partial t$	Zeitliche Änderung der freien Ladungsträger
$\partial n_t / \partial t$	Zeitliche Änderung der eingefangenen Ladungsträger
ΔV_{th}	Schwellspannungsverschiebung
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante
ϵ_r	Relative Permittivität
γ	Parameter zur Beschreibung der Unordnung in einem System
γ_L	Rekombinationskonstante
λ	Wellenlänge
μ_n	Elektronenbeweglichkeit
μ_p	Lochbeweglichkeit
ν	Befreiungsrate
ν_{ph}	Frequenz eines Photons
ν_0	Attempt-to-escape-frequency
$\nu_{a,b}$	Sprungrate von Zustand a nach Zustand b
ϕ	Austrittsarbeit
$\phi_{B,e}$	Injektionsbarriere für Elektronen
$\phi_{B,eff}$	Effektive Injektionsbarriere
$\phi_{B,h}$	Injektionsbarriere für Löcher
ϕ_{HL}	Austrittsarbeit des Halbleiters
ϕ_B	Injektionsbarriere
ϕ_C	Coulomb Potential
ϕ_M	Austrittsarbeit des Metalls
Ψ	Parameter für die Oberflächenrekombination von Ladung
σ	Leitfähigkeit
σ_N	Zustandsbreite der DOS
τ	Verweilzeit in einer Falle
τ_0	Inverse Attempt-to-escape-frequency
τ_C	Zeitkonstante für RC-Glieder
τ_i	Zeitkonstanten des Relaxationsprozesses

τ_R	Rekombinationszeit
τ_t	Verweilzeit in der Falle
θ_i	Besetzungsgrad
A	Kondensatorfläche
A^*	Richardson-Konstante
c	Lichtgeschwindigkeit
C	Kapazität
$C_{Isolator}$	Kapazität des Isolatormaterials
C_A	Flächenkapazität
C_G	Gesamtkapazität der MIS-Diode
D	Diffusionskonstante
d	Schichtdicke
dim	Dimensionalität
E	Energie
e	Elementarladung
$E_{F,HL}$	Fermi-Niveau des Halbleiters
$E_{F,M}$	Fermi-Niveau des Metalls
E_0	Mittelwert der DOS
E_A	Aktivierungsenergie
E_{EA}	Elektronenaffinität
E_{EI}	Ionisationspotential
E_F	Fermi-Energie
E_{Gap}	Energielücke
E_{Vac}	Vakuum-Niveau
$Ei(t)$	Exponentielles Integral
F	Elektrisches Feld
f	Frequenz der angelegten Wechselspannung
f_S	Parameter für die Barriererniedrigung nach Schottky
G	Generierungsrate
h	Planck'sches Wirkungsquantum
I_D	Drainstrom
I_G	Gatestrom
j	Driftstromdichte
J	Teilchenfluss
j_{FN}	Injektionsstrom nach Fowler-Nordheim
j_{RD}	Injektionsstrom nach Richardson-Dushman
j_{SM}	Injektionsstrom nach Scott und Malliaras
k_B	Boltzmann-Konstante

L	Kanallänge
m	Steigung der Ausgleichgeraden
m^*	Effektive Elektronenmasse
n	Elektronenkonzentration
N	Freie Zustandsdichte
$N_{t,i}$	Fallendichte
n_{abs}	Anzahl an absorbierten Photonen
n_A	Dotierkonzentration im Volumen
n_c	Dichte der freien Ladungsträger
N_c	Zustandsdichte der Ladungsträger
n_G	Grenzflächenzustandsdichte
n_p	Anzahl an Photonen
n_t	Eingefangene Ladungsdichte an der Grenzfläche
p	Löcherkonzentration
q	Ladung
Q	Menge an Ladung pro Fläche
r	Abstand
R	Widerstand
r_C	Coulomb'scher Einfangradius
r_i	Rate für den Wiedereinfang
R_L	Langevin-Rekombinationsrate
RH	Relative Luftfeuchtigkeit
T	Temperatur
t_∞	Unendlich lange Zeit
t_τ	Transitzeit
T_0	Parameter für die Breite der exponentiellen DOS
T_G	Glastemperatur
V_{bias}	Angelegte Bias-Spannung
V_{ext}	Extern angelegte Spannung
V_{Off}	Verarmungsspannung
V_a	Fitparameter im Vissenberg-Matters-Modell
V_D	Drainspannung
V_G	Gatespannung
V_i	Vorfaktoren der zeitabhängigen Prozesse
V_S	Sourcespannung
V_{th}	Schwellspannung
W	Kanalbreite
W_D	Breite der Verarmungszone

x	Ortskoordinate
$\langle x^2 \rangle$	Mittlere freie Wegstrecke
x_m	Ort der höchsten Barriere

Al	Aluminium
AM	Atmosphärische Masse
AMOLED	Active Matrix Organic Light Emitting Diode
Au	Gold
BOPP	biaxial-orientiertes Polypropylen
CTC	Charge-Transfer-Complex
D	Drain
DI	deionisiert
DOS	Density of states / Zustandsdichte
FET	Feldeffekttransistor
FWHM	Full width half maximum
G	Gate
HL	Halbleiter
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IR	Infrarot
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
M	Metall
MIM	Metal-insulator-metal
MIS	Metal-insulator-semiconductor
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organic Light Emitting Diode
OPV	Organische Photovoltaik
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCBM	Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
PEDOT:PSS	Poly-3,4-Ethylendioxy-Thiophen:Polysulfonsäure
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyimid
PIC01	Isolatormaterial prozessiert von <i>PolyIC</i>
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSQ	Polysilsesquioxan
RFID	Radio-Frequenz Identifikation
S	Source
UV	Ultraviolett

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Übersicht der Arbeitshypothesen und der Ergebnisse	8
2.1	Chemische Strukturformeln von kleinen Molekülen	10
2.2	Energiediagramm	11
2.3	Energetische Verteilung der Zustandsdichte	11
2.4	Kontaktbildung	13
2.5	Ausbildung eines Schottky-Kontakts	15
2.6	Unterschiedliche Modelle zur Ladungsträgerinjektion	17
2.7	Feldeffekt	23
2.8	Unterschiedliche Bauformen von Feldeffekttransistoren	24
2.9	Ersatzschaltbild für einen Feldeffekttransistor	25
2.10	Schematische Auftragung von Ausgangs- und Transferkennlinien	26
2.11	Motivation der Arbeit	30
3.1	Chemische Strukturformeln der verwendeten Polymere	33
3.2	Austrittsarbeiten von Au und Al	34
3.3	Vergleich der Referenzbauteile mit den PolyIC-Bauteilen	36
3.4	Maskensystem zur Prozessierung der Referenzbauteile	37
3.5	Präparieren der Bauteile	38
3.6	Spektrum des Auflichtmikroskops	41
4.1	Wärmeflussmessung	44
4.2	Transmission und Photolumineszenz der verwendeten Materialien	45
5.1	Impedanzspektroskopiekurven an den MIM-Dioden	48
5.2	Impedanzspektroskopiedaten der MIS-Dioden	49
5.3	Ausgangs- und Transferkennlinien der charakterisierten OFETs	53
5.4	Statistische Bauteilschwankungen (I)	56
5.5	Temperaturabhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit	58
7.1	Beispielhafte Erzeugung der Bauteilinstabilitäten (I)	64
7.2	Instabilitäten in den MIS-Dioden	67
7.3	Schwellspannungsverschiebung als Funktion der eingestrahlten Wellenlänge . . .	69
7.4	Off-Strom als Funktion der eingestrahlten, monochromatischen Wellenlänge . . .	71

8.1	Schwellspannungsverschiebungen in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen	73
8.2	Statistische Bauteilschwankungen (II)	75
8.3	Eindiffusion des Sauerstoffs in die Bauteile	76
9.1	Skizzierung der gefundenen Bauteilinstabilitäten aus Teil II	79
10.1	Diffusion des Sauerstoffs aus den Bauteilen heraus	84
11.1	Elektronische Entleerung der besetzten Zustände	85
11.2	Vergleich der zeitlichen Entleerung der Zustände mit der Diffusion des Sauerstoffs aus dem Bauteil heraus	88
11.3	Thermisch induzierte Relaxation der Schwellspannung	89
11.4	Relaxation des Off-Stroms	90
11.5	Schematische Darstellung des erarbeiteten Modells	94
11.6	Anpassung der Ratengleichungen an den zeitlichen Verlauf des Ladestroms	96
11.7	Anpassung der Ratengleichungen an die zeitlichen Relaxationen der Schwellspannungen	98
12.1	Skizzierung der Ergebnisse zur Entfernung der Bauteilinstabilitäten	102
12.2	Zusammenfassung der Ergebnisse	106
A.1	Beispielhafte Erzeugung der Bauteilinstabilität (II)	128
A.2	Mott-Schottky Auftragung und Schwellspannungsverschiebung als Funktion der Bestrahlungsschritte	128
A.3	Schwellspannungsverschiebung als Funktion der eingestrahlten Wellenlänge normiert auf die Anzahl absorbierten Photonen	129
A.4	Kinetik der Fallenbesetzung	130
A.5	Photoinduzierte Absorption von P3HT	132

Tabellenverzeichnis

5.1	Kapazitäten der MIS-Dioden	50
5.2	Kennwerte der MIS-Dioden	52
5.3	Kennwerte der organischen Feldeffekttransistoren	54
5.4	Parameter zur Bestimmung der Dotierkonzentration	57
7.1	Kennwerte der Bauteile nach optisch induzierter Instabilität	68
8.1	Eindiffusion von Sauerstoff in die Bauteile	77
11.1	Aktivierungsenergien für die Entladung der Grenzflächenzustände	89
11.2	Aktivierungsenergien für die Entladung der Volumenzustände	91
11.3	Verwendete Größen für die Ratengleichungen	97

Literaturverzeichnis

- [1] CHIANG, C. K., C. R. FINCHER, Y. W. PARK, A. J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, S. C. GAU und A. G. MACDIARMID: *Electrical-conductivity in doped Polyacetylene*. Physical Review Letters, 39(17):1098–1101, 1977.
- [2] SHIRAKAWA, H., E. J. LOUIS, A. G. MACDIARMID, C. K. CHIANG und A. J. HEEGER: *Synthesis of electrically conducting organic polymers - Halogen derivatives of Polyacetylene, (CH)_x*. Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications, (16):578–580, 1977.
- [3] HEEGER, A. J.: *Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)*. Angewandte Chemie-International Edition, 40(14):2591–2611, 2001.
- [4] REHAHN, M.: *Der Weg zu einer neuen Materialklasse: Elektrisch leitfähige Kunststoffe*. Chemie unserer Zeit, 37, 2003.
- [5] BARDEEN, J. und W. H. BRATTAIN: *The Transistor, a semi-conductor triode*. Physical Review, 74(2):230–231, 1948.
- [6] SHOCKLEY, W.: *A unipolar field-effect transistor*. Proceedings of the Institute of Radio Engineers, 40(11):1365–1376, 1952.
- [7] TSUMURA, A., H. KOEZUKA und T. ANDO: *Macromolecular electronic device - field-effect transistor with a Polythiophene thin-film*. Applied Physics Letters, 49(18):1210–1212, 1986.
- [8] TSUMURA, A., H. KOEZUKA, S. TSUNODA und T. ANDO: *Chemically prepared Poly(n-Methylpyrrole) thin-film - its application to the field-effect transistor*. Chemistry Letters, (6):863–866, 1986.
- [9] TSUMURA, A., H. KOEZUKA und T. ANDO: *Polythiophene field-effect transistor - its characteristics and operation mechanism*. Synthetic Metals, 25(1):11–23, 1988.
- [10] SEKITANI, T., S. IBA, Y. KATO, Y. NOGUCHI, T. SOMEYA und T. SAKURAI: *Ultraflexible organic field-effect transistors embedded at a neutral strain position*. Applied Physics Letters, 87(17), 2005.
- [11] SEKITANI, T., S. IBA, Y. KATO, Y. NOGUCHI, T. SAKURAI und T. SOMEYA: *Submillimeter radius bendable organic field-effect transistors*. Journal Of Non-Crystalline Solids, 352(9-20):1769–1773, Juni 2006.

-
- [12] MEENA, J. S., M.-C. CHU, C.-S. WU, F.-C. CHANG und FU-H. KO: *Highly reliable Si(3)N(4)-HfO(2) stacked heterostructure to fully flexible Poly(3-hexylthiophene) thin-film transistor*. Organic Electronics, 12(8):1414–1421, August 2011.
- [13] GELINCK, G. H., H. E. A. HUITEMA, E. VAN VEENENDAAL, E. CANTATORE, L. SCHRIJNEMAKERS, J. B. P. H. VAN DER PUTTEN, T. C. T. GEUNS, M. BEENHAKKERS, J. B. GIESBERS, B. H. HUISMAN, E. J. MEIJER, E. M. BENITO, F. J. TOUWSLAGER, A. W. MARSMAN, B. J. E. VAN RENS und D. M. DE LEEUW: *Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors*. Nature Materials, 3(2):106–110, Februar 2004.
- [14] MUCCINI, M.: *A bright future for organic field-effect transistors*. Nature Materials, 5(8):605–613, August 2006.
- [15] LEE, J. W., K. K. I. MUN und Y. T. YOO: *A comparative study on roll-to-roll gravure printing on PET and BOPP webs with aqueous ink*. Progress In Organic Coatings, 64(1):98–108, Januar 2009.
- [16] TOBJORK, D., N. J. KALIOHIVIRTA, T. MAKELA, F. S. PETTERSSON und R. OSTERBACKAA: *All-printed low-voltage organic transistors*. Organic Electronics, 9(6):931–935, Dezember 2008.
- [17] TANENBAUM, D. M., H. F. DAM, R. ROUMLSCH, M. JOSLASHRGENSEN, H. HOPPE und F. C. KREBS: *Edge sealing for low cost stability enhancement of roll-to-roll processed flexible polymer solar cell modules*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 97, 2012.
- [18] ROESCH, R., F. C. KREBS, D. M. TANENBAUM und H. HOPPE: *Quality control of roll-to-roll processed polymer solar modules by complementary imaging methods*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 97(0):176–180, 2012.
- [19] DUPONT, S. R., M. OLIVER, F. C. KREBS und R. H. DAUSKARDT: *Interlayer adhesion in roll-to-roll processed flexible inverted polymer solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 97, 2012.
- [20] SUBRAMANIAN, V., J. B. CHANG, A. D. VORNBROCK, D. C. HUANG, L. JAGANNATHAN, F. LIAO, B. MATTIS, S. MOLESA, D. R. REDINGER, D. SOLTMAN, S. K. VOLKMAN und Q. ZHANG: *Printed electronics for low-cost electronic systems: Technology status and application development*. Essderc 2008: Proceedings of the 38th European Solid-State Device Research Conference, 2008.
- [21] FIX, W., A. ULLMANN, J. FICKER und W. CLEMENS: *Fast polymer integrated circuits*. Applied Physics Letters, 81(9):1735–1737, 2002.
- [22] FICKER, J., A. ULLMANN, W. FIX, H. ROST und W. CLEMENS: *Stability of Polythiophene-based transistors and circuits*. Journal Of Applied Physics, 94(4):2638–2641, 2003.

-
- [23] FICKER, J., H. VON SEGGERN, H. ROST, W. FIX, W. CLEMENS und I. McCULLOCH: *Influence of intensive light exposure on polymer field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 85(8):1377–1379, 2004.
- [24] CHABINYC, M. L., R. A. STREET und J. E. NORTHRUP: *Effects of molecular oxygen and ozone on polythiophene-based thin-film transistors*. Applied Physics Letters, 90(12):123508, März 2007.
- [25] HINTZ, H., H. J. EGELHAAF, H. PEISERT und T. CHASSE: *Photo-oxidation and ozonization of Poly(3-hexylthiophene) thin films as studied by UV/VIS and photoelectron spectroscopy*. Polymer Degradation And Stability, 95(5):818–825, 2010.
- [26] HINTZ, H., H. J. EGELHAAF, L. LUER, J. HAUCH, H. PEISERT und T. CHASSE: *Photodegradation of P3HT - a systematic study of environmental factors*. Chemistry Of Materials, 23(2):145–154, 2011.
- [27] ABDOU, M. S. A. und S. HOLDCROFT: *Mechanisms of photodegradation of Poly(3-alkylthiophenes) in solution*. Macromolecules, 26(11):2954–2962, 1993.
- [28] ABDOU, M. S. A. und S. HOLDCROFT: *Solid-state photochemistry of pi-conjugated Poly(3-alkylthiophenes)*. Canadian Journal Of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, 73(11):1893–1901, 1995.
- [29] ABDOU, M. S. A., F. P. ORFINO, Z. W. XIE, M. J. DEEN und S. HOLDCROFT: *Reversible charge-transfer-complexes between molecular-Oxygen and Poly(3-alkylthiophenes)*. Advanced Materials, 6(11):838–841, 1994.
- [30] ABDOU, M. S. A., F. P. ORFINO, Y. SON und S. HOLDCROFT: *Interaction of oxygen with conjugated polymers: Charge transfer complex formation with Poly(3-alkylthiophenes)*. Journal Of The American Chemical Society, 119(19):4518–4524, 1997.
- [31] DJUROVICH, P. I., E. I. MAYO, S. R. FORREST und M. E. THOMPSON: *Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors*. Organic Electronics, 10(3):515–520, 2009.
- [32] SZE, S. M. und KWOK K. NG: *Physics of semiconductor devices*. Wiley, dritte Auflage, 2007.
- [33] TANASE, C., E. J. MEIJER, P. W. M. BLOM und D. M. DE LEEUW: *Unification of the hole transport in polymeric field-effect transistors and light-emitting diodes*. Physical Review Letters, 91(21):216601, November 2003.
- [34] KOPPE, M., H.-J. EGELHAAF, G. DENNLER, M. C. SCHARBER, C. J. BRABEC, P. SCHILINSKY und C. N. HOTH: *Near IR sensitization of organic bulk heterojunction solar cells: Towards optimization of*

- the spectral response of organic solar cells*. Advanced Functional Materials, 20(2):338–346, Januar 2010.
- [35] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. A. Höpfner, vierte Auflage, 2006.
- [36] BRUTTING, W., S. GRECU, M. ROGGENBUCK und A. OPITZ: *Differences of interface and bulk transport properties in polymer field-effect devices*. Organic Electronics, vol.7, no.5:276–86, 2006.
- [37] HOLST, J. J. M. VAN DER, F. W. A. VAN OOST, R. COEHOORN und P. A. BOBBERT: *Electron-hole recombination in disordered organic semiconductors: Validity of the Langevin formula*. Physical Review B, 80(23), 2009.
- [38] BREDAS, J. L. und G. B. STREET: *Polarons, Bipolarons, and Solitons in conducting polymers*. Accounts Of Chemical Research, 18(10):309–315, 1985.
- [39] MELLER, G. und T. GRASSER: *Organic Electronics*. Springer Verlag, 2010.
- [40] BASSLER, H.: *Charge transport in disordered organic photoconductors - a Monte-Carlo simulation study*. Physica Status Solidi B-Basic Research, 175(1):15–56, 1993.
- [41] IBACH, H. und H. LÜTH: *Festkörperphysik*. Springer, 2001.
- [42] SCOTT, J. C. und G. G. MALLIARAS: *Charge injection and recombination at the metal-organic interface*. Chemical Physics Letters, 299(2):115–119, Januar 1999.
- [43] SCHIDLEJA, M.: *Ladungsträgerinjektion in ambipolare, leuchtende Feldeffekttransistoren*. Doktorarbeit, TU Darmstadt, 2010.
- [44] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenburg, 1999.
- [45] FOWLER, R. H. und L. NORDHEIM: *Electron emission in intense electric fields*. Proceedings of the royal society A, 119:173–181, 1928.
- [46] DEIBEL, C., D. MACK, J. GORENFIOT, A. SCHOLL, S. KRAUSE, F. REINERT, D. RAUH und V. DYAKONOV: *Energetics of excited states in the conjugated polymer Poly(3-hexylthiophene)*. Physical Review B, 81(8), 2010.
- [47] YAN, F., J. H. LI und S. M. MOK: *Highly photosensitive thin film transistors based on a composite of Poly(3-hexylthiophene) and Titania nanoparticles*. Journal Of Applied Physics, 106(7), 2009.
- [48] CHEN, C. C., M. Y. CHIU, J. T. SHEU und K. H. WEI: *Photoresponses and memory effects in organic thin film transistors incorporating Poly(3-hexylthiophene)/CdSe quantum dots*. Applied Physics Letters, 92(14):143105, April 2008.

-
- [49] ITOH, E., H. NAGAI und K. MIYAIRI: *Field-induced electro-optical characterization in Poly(3-hexylthiophene) MIS-capacitor*. Thin Solid Films, 516(9):2568–2572, 2008.
- [50] KEHRER, L. A., S. WINTER, R. FISCHER, C. MELZER und H. VON SEGGERN: *Temporal and thermal properties of optically induced instabilities in P3HT field-effect transistors*. Synthetic Metals, 161:2558 – 2561, 2012.
- [51] LUER, L., H. J. EGELHAAF, D. OELKRUG, G. CERULLO, G. LANZANI, B. H. HUISMAN und D. DE LEEUW: *Oxygen-induced quenching of photoexcited states in Polythiophene films*. Organic Electronics, 5(1-3):83–89, März 2004.
- [52] HOSHINO, S., M. YOSHIDA, S. UEMURA, T. KODZASA, N. TAKADA, T. KAMATA und K. YASE: *Influence of moisture on device characteristics of Polythiophene-based field-effect transistors*. Journal Of Applied Physics, 95(9):5088–5093, Mai 2004.
- [53] BASSLER, H.: *Charge-transport in random organic photoconductors*. Advanced Materials, 5(9):662–665, 1993.
- [54] MESCHÉDE, D.: *Gerthsen Physik*. Springer, 2006.
- [55] ARKHIPOV, V. I., P. HEREMANS, E. V. EMELIANOVA und H. BASSLER: *Effect of doping on the density-of-states distribution and carrier hopping in disordered organic semiconductors*. Physical Review B, 71(4):045214, Januar 2005.
- [56] ARKHIPOV, V. I., E. V. EMELIANOVA, P. HEREMANS und H. BASSLER: *Analytic model of carrier mobility in doped disordered organic semiconductors*. Physical Review B, 72(23):235202, Dezember 2005.
- [57] MARCUS, R. A.: *On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer*. Journal Of Chemical Physics, 24(5):966–978, 1956.
- [58] SEKI, K. und M. TACHIYA: *Electric field dependence of charge mobility in energetically disordered materials: Polaron aspects*. Physical Review B, 65(1), 2002.
- [59] VISSENBERG, M. C. J. M. und M. MATTERS: *Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors*. Physical Review B, 57:12964–12967, 1998.
- [60] SCHMECHEL, R.: *Hopping transport in doped organic semiconductors: A theoretical approach and its application to p-doped Zinc-Phthalocyanine*. Journal Of Applied Physics, 93(8):4653–4660, 2003.
- [61] NIKITENKO, V. R., H. HEIL und H. VON SEGGERN: *Space-charge limited current in regioregular Poly(3-hexylthiophene)*. Journal Of Applied Physics, 94(4):2480–2485, August 2003.

-
- [62] MENG und LI: *Organic light-emitting materials and devices*. Taylor and Francis Group, LLC, 2006.
- [63] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Band 3. Springer, 2007.
- [64] ZHUO, J.-M., L.-H. ZHAO, R.-Q. PNG, L.-Y. WONG, P.-J. CHIA, J.-C. TANG, S. SIVARAMAKRISHNAN, M. ZHOU, E. C.-W. OU, S.-J. CHUA, W.-S. SIM, L.-L. CHUA und P. K.-H. HO: *Direct spectroscopic evidence for a photodoping mechanism in Polythiophene and Poly(bithiophene-alt-thienothiophene) organic semiconductor thin films involving Oxygen and sorbed moisture*. *Advanced Materials*, 21(46):4747–4752, 2009.
- [65] FU, Y. und F. Y. TSAI: *Air-stable polymer organic thin-film transistors by solution-processed encapsulation*. *Organic Electronics*, 12(1):179–184, 2011.
- [66] OGILBY, P. R., M. P. DILLON, M. KRISTIANSEN und R. L. CLOUGH: *Quenching of singlet Oxygen in solid organic polymers*. *Macromolecules*, 25(13):3399–3405, Juni 1992.
- [67] PEKCAN, O. und S. UGUR: *Oxygen diffusion into latex films annealed at various temperatures: A fluorescence study*. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 217(1):154–159, September 1999.
- [68] VYAZOVKIN, V. L., V. V. KOROLEV, V. M. SYUTKIN und V. A. TOLKATCHEV: *On Oxygen diffusion in Poly(methyl-methacrylate) films*. *Reaction Kinetics And Catalysis Letters*, 77(2):293–299, 2002.
- [69] SCHMECHEL, R., M. AHLES und H. VON SEGGERN: *A pentacene ambipolar transistor: Experiment and theory*. *Journal Of Applied Physics*, 98, 2005.
- [70] BURGI, L., T. RICHARDS, M. CHIESA, R. H. FRIEND und H. SIRRINGHAUS: *A microscopic view of charge transport in polymer transistors*. *Synthetic Metals*, 146(3):297–309, 2004.
- [71] WANG, Y., Y. Q. LIU, Y. B. SONG, S. H. YE, W. P. WU, Y. L. GUO, C. A. DI, Y. M. SUN, G. YU und W. P. HU: *Organic field-effect transistors with a low pinch-off voltage and a controllable threshold voltage*. *Advanced Materials*, 20(3):611, Februar 2008.
- [72] GBUREK, B. und V. WAGNER: *Influence of the semiconductor thickness on the charge carrier mobility in P3HT organic field-effect transistors in top-gate architecture on flexible substrates*. *Organic Electronics*, 11(5):814–819, 2010.
- [73] MEIJER, E. J., A. V. G. MANGNUS, C. M. HART, D. M. DE LEEUW und T. M. KLAPWIJK: *Frequency behavior and the Mott-Schottky analysis in Poly(3-hexylthiophene) metal-insulator-semiconductor diodes*. *Applied Physics Letters*, 78(24):3902–3904, 2001.

-
- [74] MEIJER, E. J., A. V. G. MANGNUS, B. H. HUISMAN, G. W. 'T HOOFT, D. M. DE LEEUW und T. M. KLAPWIJK: *Photoimpedance spectroscopy of Poly(3-hexylthiophene) metal-insulator-semiconductor diodes*. Synthetic Metals, 142(1-3):53–56, 2004.
- [75] MEIJER, E. J., C. DETCHEVERRY, P. J. BAESJOU, E. VAN VEENENDAAL, D. M. DE LEEUW und T. M. KLAPWIJK: *Dopant density determination in disordered organic field-effect transistors*. Journal Of Applied Physics, 93(8):4831–4835, 2003.
- [76] QIU, L., J. A. LIM, X. WANG, W. H. LEE, M. HWANG und K. CHO: *Versatile use of vertical-phase-separation-induced bilayer structures in organic thin-film transistors*. Advanced Materials, 20(6):1141, 2008.
- [77] QIU, L. Z., W. H. LEE, X. H. WANG, J. S. KIM, J. A. LIM, D. KWAK, S. LEE und K. CHO: *Organic thin-film transistors based on Polythiophene nanowires embedded in insulating polymer*. Advanced Materials, 21(13):1349–1353, April 2009.
- [78] WÖRLE, J.: *MaDriX: Entwicklung höherfunktionaler gedruckter Elektronik*. Bundesministerium für Bildung und Forschung, 01B|0701A, 2010.
- [79] IFA: *GESTIS-Stoffdatenbank*, März 2012.
- [80] AUER-KUNSTSTOFFTECHNIK: *PET Datenblatt*, März 2012.
- [81] SEGGERN, H. VON: *Electric field - Dipole interaction in Polyethyleneterephthalate*. Annual Report Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1984.
- [82] BELANA, J., M. MUDARRA, J. C. CANADAS und P. COLOMER: *Behavior of amorphous Polyethyleneterephthalate annealed at T-less-than-Tg by thermally stimulated currents*. Journal Of Materials Science, 28(14):3805–3808, Juli 1993.
- [83] QURESHI, N., E. V. STEPANOV, D. SCHIRALDI, A. HILTNER und E. BAER: *Oxygen-barrier properties of oriented and heat-set Polyethyleneterephthalate*. Journal Of Polymer Science Part B- Polymer Physics, 38(13):1679–1686, Juli 2000.
- [84] KEHRER, L., C. MELZER und H. VON SEGGERN: *Der Einfluss von Substratladung auf organische Feldeffekttransistoren*. Diplomarbeit, TU Darmstadt, 2009.
- [85] KOCH, N., A. ELSCHNER, J. SCHWARTZ und A. KAHN: *Organic molecular films on Gold versus conducting polymer: Influence of injection barrier height and morphology on current-voltage characteristics*. Applied Physics Letters, 82(14):2281–2283, 2003.
- [86] KOCH, N., A. KAHN, J. GHIJSEN, J. J. PIREAUX, J. SCHWARTZ, R. L. JOHNSON und A. ELSCHNER: *Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism*. Applied Physics Letters, 82(1):70–72, 2003.

-
- [87] YASUDA, T., T. GOTO, K. FUJITA und T. TSUTSUI: *Ambipolar pentacene field-effect transistors with Calcium source-drain electrodes*. Applied Physics Letters, 85(11):2098–2100, September 2004.
- [88] ZAUMSEIL, J., C. L. DONLEY, J.-S. KIM, R. H. FRIEND und H. SIRRINGHAUS: *Efficient top-gate, ambipolar, light-emitting field-effect transistors based on a green-light-emitting Polyfluorene*. Advanced Materials, 18(20):2708, Oktober 2006.
- [89] KOCH, N., A. VOLLMER, S. DUHM, Y. SAKAMOTO und T. SUZUKI: *The effect of fluorination on Pentacene/Gold interface energetics and charge reorganization energy*. Advanced Materials, 19(1):112, 2007.
- [90] THAKUR, A. K., A. K. MUKHERJEE, D. M. G. PREETHICHANDRA, W. TAKASHIMA und K. KANETO: *Charge injection mechanism across the Au-Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) interface*. Journal Of Applied Physics, 101(10):104508, Mai 2007.
- [91] ZAUMSEIL, J. und H. SIRRINGHAUS: *Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors*. Chemical Reviews, 107(4):1296–1323, 2007.
- [92] KUMAR, P., S. CHAND, S. DWIVEDI und M. N. KAMALASANAN: *Effect of interface layer, curing temperature, and polarization on the hole transport in Poly(3-hexylthiophene) thin films*. Applied Physics Letters | Applied Physics Letters, vol.90, no.2:23501–1–3, 2007.
- [93] TENGSTEDT, C., W. OSIKOWICZ, W. R. SALANECK, I. D. PARKER, C. H. HSU und M. FAHLMAN: *Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces*. Applied Physics Letters, 88(5):053502, Januar 2006.
- [94] GASSMANN, A.: *Stabile und effiziente Kathoden für organische Leuchtdioden*. Doktorarbeit, TU Darmstadt, 2010.
- [95] STEIGER, J.: *Ladungstransport in organischen Halbleitern*. Doktorarbeit, TU Darmstadt, 2001.
- [96] MALM, N. VON: *Ladungsträgerfallen in amorphen organischen Halbleitern*. Doktorarbeit, TU Darmstadt, 2003.
- [97] HEIL, H.: *Injektion, Transport und Elektrolumineszenz in organischen Halbleiterbauelementen*. Doktorarbeit, TU Darmstadt, 2004.
- [98] SIOL, C.: *Quasistatische und transiente Oberflächenpotentialverteilungen organischer Feldeffekttransistoren*. Doktorarbeit, TU Darmstadt, 2012.
- [99] TORRES, I., D. M. TAYLOR und E. ITOH: *Interface states and depletion-induced threshold voltage instability in organic metal-insulator-semiconductor structures*. Applied Physics Letters, 85(2):314–316, 2004.

-
- [100] GBUREK, B.: *Analysis and modelling of charge transport properties in organic field-effect transistors*. Doktorarbeit, Jacobs University Bremen, 2010.
- [101] GOFFRI, S., C. MUELLER, N. STINGELIN-STUTZMANN, D. W. BREIBY, C. P. RADANO, J. W. ANDREASEN, R. THOMPSON, R. A. J. JANSSEN, M. M. NIELSEN, P. SMITH und H. SIRRINGHAUS: *Multicomponent semiconducting polymer systems with low crystallization-induced percolation threshold*. *Nature Materials*, 5(12):950–956, Dezember 2006.
- [102] MEJIA, I., M. ESTRADA und M. AVILA: *Improved upper contacts PMMA on P3HT PTFTs using photolithographic processes*. *Microelectronics Reliability*, 48(11-12):1795–1799, 2008.
- [103] JIANG, Y.-D., T.-H. JEN und S.-A. CHEN: *Excellent carrier mobility of 0.24 cm²/Vs in regioregular Poly(3-hexylthiophene) based field-effect transistor by employing Octadecyltrimethoxysilane treated gate insulator*. *Applied Physics Letters*, 100(2):023304, 2012.
- [104] COLSMANN, A.: *Ladungstransportschichten für effiziente organische Halbleiterbauelemente*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
- [105] MAUER, R., M. KASTLER und F. LAQUAI: *The impact of polymer regioregularity on charge transport and efficiency of P3HT:PCBM photovoltaic devices*. *Advanced Functional Materials*, 20(13):2085–2092, Juli 2010.
- [106] SIRRINGHAUS, H., P. J. BROWN, R. H. FRIEND, M. M. NIELSEN, K. BECHGAARD, B. M. W. LANGEVELD-VOSS, A. J. H. SPIERING, R. A. J. JANSSEN, E. W. MEIJER, P. HERWIG und D. M. DE LEEUW: *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*. *Nature*, 401(6754):685–688, Oktober 1999.
- [107] PAYERNE, R., M. BRUN, P. RANNOU, R. BAPTIST und B. GREVIN: *STM studies of Poly(3-alkylthiophene)s: Model systems for plastic electronics*. *Synthetic Metals*, 146(3):311–315, 2004.
- [108] BRINKMANN, M. und P. RANNOU: *Molecular weight dependence of chain packing and semicrystalline structure in oriented films of regioregular Poly(3-hexylthiophene) revealed by high-resolution transmission electron microscopy*. *Macromolecules*, 42(4):1125–1130, 2009.
- [109] MAUER, R., I. A. HOWARD und F. LAQUAI: *Effect of nongeminate recombination on fill factor in Polythiophene/Methanofullerene organic solar cells*. *Journal Of Physical Chemistry Letters*, 1(24):3500–3505, 2010.
- [110] PIVRIKAS, A., H. NEUGEBAUER und N. S. SARICIFTCI: *Charge carrier lifetime and recombination in bulk heterojunction solar cells*. *Ieee Journal Of Selected Topics In Quantum Electronics*, 16(6):1746–1758, November 2010.

-
- [111] BAUMANN, A., J. LORRMANN, C. DEIBEL und V. DYAKONOV: *Bipolar charge transport in Poly(3-hexylthiophene)/Methanofullerene blends: A ratio dependent study*. Applied Physics Letters, 93(25):252104, Dezember 2008.
- [112] HEINEMANN, M. D., K. VON MAYDELL, F. ZUTZ, J. KOLNY-OLESIK, H. BORCHERT, I. RIEDEL und J. PARISI: *Photo-induced charge transfer and relaxation of persistent charge carriers in Polymer/Nanocrystal composites for applications in hybrid solar cells*. Advanced Functional Materials, 19(23):3788–3795, Dezember 2009.
- [113] HOWARD, I. A., R. MAUER, M. MEISTER und F. LAQUAI: *Effect of morphology on ultrafast free carrier generation in Polythiophene:Fullerene organic solar cells*. Journal Of The American Chemical Society, 132(42):14866–14876, 2010.
- [114] VERES, J., S. OGIER, G. LLOYD und D. DE LEEUW: *Gate insulators in organic field-effect transistors*. Chemistry Of Materials, 16(23):4543–4555, 2004.
- [115] KAWAMOTO, A., Y. SUZUOKI, T. IKEJIRI, T. MIZUTANI und M. IEDA: *Electronic levels insulating polymers estimated by XPS and UPS*. ICSD'98. Proceedings of the 1998 IEEE 6th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (Cat. No.98CH36132), IEEE Dielectr. & Electr. Insulation Soc, Januar 1998.
- [116] FELDMER, E. J.: *Ambipolare Feldeffekttransistoren mit spannungsabhängiger Emissionsfarbe*. Doktorarbeit, TU Darmstadt, 2012.
- [117] MALIK, S. und A. K. NANDI: *Crystallization mechanism of regioregular Poly(3-alkylthiophene)s*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 40(18):2073–2085, 2002.
- [118] NEAGU, E., P. PISSIS, L. APEKIS und J. L. G. RIBELLES: *Dielectric relaxation spectroscopy of Polyethyleneterephthalate (PET) films*. Journal Of Physics D-Applied Physics, 30(11):1551–1560, Juni 1997.
- [119] AHLES, M.: *Einfluss der Dotierung organischer Halbleiter auf den Feldeffekt*. Doktorarbeit, TU Darmstadt, 2006.
- [120] GRECU, S., A. ROGGENBUCK, A. OPITZ und W. BRUTTING: *Differences of interface and bulk transport properties in polymer field-effect devices*. Organic Electronics, 7(5):276–286, Oktober 2006.
- [121] TAYLOR, D. M., J. A. DRYSDALE, I. TORRES und O. FERNANDEZ: *Electron trapping and inversion layer formation in photoexcited metal-insulator-Poly(3-hexylthiophene) capacitors*. Applied Physics Letters, 89(18), 2006.
- [122] WATSON, C. P. und D. M. TAYLOR: *Demonstration of interfacial charge transfer in an organic charge injection device*. Applied Physics Letters, 99(22):223304, 2011.

-
- [123] TAYLOR, D. M. und N. ALVES: *Separating interface state response from parasitic effects in conductance measurements on organic metal-insulator-semiconductor capacitors*. Journal of Applied Physics, Seiten 054509–1–6, 2008.
- [124] ESTRADA, M., I. MEJIA, A. CERDEIRA und B. INIGUEZ: *MIS polymeric structures and OTFTs using PMMA on P3HT layers*. Solid-State Electronics, 52(1):53–59, 2008.
- [125] HOWARD, I. A. und F. LAQUAI: *Optical probes of charge generation and recombination in bulk heterojunction organic solar cells*. Macromolecular Chemistry And Physics, 211(19):2063–2070, 2010.
- [126] FERNANDEZ, O., D. M. TAYLOR, J. A. DRYSDALE und D. M. ELLIS: *Photogenerated minority carrier trapping and inversion layer formation in polymer field-effect structures*. Ieee Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation, 13(5):1093–1100, 2006.
- [127] MADDALENA, F., E. J. MEIJER, K. ASADI, D. M. DE LEEUW und P. W. M. BLOM: *Doping kinetics of organic semiconductors investigated by field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 97(4), 2010.
- [128] LANCASTER, J., D. M. TAYLOR, P. SAYERS und H. L. GOMES: *Voltage- and light-induced hysteresis effects at the high-k dielectric Poly(3-hexylthiophene) interface*. Applied Physics Letters, 90(10), 2007.
- [129] LIU, YURONG, LIMING WU, P. T. LAI und QINGYUN ZUO: *Air-stability analysis and improvement of Poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors*. Semiconductor Science and Technology, 24:095013, 2009.
- [130] KERGOAT, L., N. BATTAGLINI, L. MIOZZO, B. PIRO, M.-C. PHAM, A. YASSAR und G. HOROWITZ: *Use of Poly(3-hexylthiophene)/Poly(methylmethacrylate) (P3HT/PMMA) blends to improve the performance of water-gated organic field-effect transistors*. Organic Electronics, 12(7):1253–1257, Juli 2011.
- [131] MCGONIGLE, E. A., J. J. LIGGAT, R. A. PETHRICK, S. D. JENKINS, J. H. DALY und D. HAYWARD: *Permeability of N-2, Ar, He, O-2 and CO2 through biaxially oriented polyester films - dependence on free volume*. Polymer, 42(6):2413–2426, März 2001.
- [132] FISCHER, R. und L. A. KEHRER: *Zeit- und temperaturabhängiges Verhalten der Schwellspannung in organischen Feldeffekttransistoren*. Studienarbeit / Vertiefungspraktikum, TU Darmstadt, 2011.
- [133] WINTER, S., L. A. KEHRER und H. VON SEGGERN: *Einflüsse verschiedener Schichtdicken auf Poly(3-hexylthiophen)-basierte organische Feldeffekttransistoren*. Diplomarbeit, TU Darmstadt, 2012.

-
- [134] MATHIJSSSEN, S. G. J., M. COLLE, H. GOMES, E. C. P. SMITS, B. DE BOER, I. McCULLOCH, P. A. BOBBERT und D. M. DE LEEUW: *Dynamics of threshold voltage shifts in organic and amorphous silicon field-effect transistors*. Advanced Materials, 19:2785, 2007.
- [135] SHARMA, A., S. G. J. MATHIJSSSEN, P. A. BOBBERT und D. M. DE LEEUW: *Influence of the semiconductor oxidation potential on the operational stability of organic field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 99(10):103302, September 2011.
- [136] SEGGERN, H. VON und J. E. WEST: *Stabilization of positive charge in fluorinated Ethylene Propylene copolymer*. Journal Of Applied Physics, 55(7):2754–2757, 1984.
- [137] KOROVYANKO, O. J., R. OSTERBACKA, X. M. JIANG, Z. V. VARDENY und R. A. J. JANSSEN: *Photoexcitation dynamics in regioregular and regiorandom Polythiophene films*. Physical Review B, 64(23), 2001.
- [138] DEIBEL, C., T. STROBEL und V. DYAKONOV: *Role of the charge transfer state in organic donor-acceptor solar cells*. Advanced Materials, 22(37):4097–4111, Oktober 2010.
- [139] GROSS, B., H. VON SEGGERN und D. A. BERKLEY: *Long-term behavior of radiation-induced currents in fluorinated Ethylene Propylene co-polymer*. Physica Status Solidi A-Applied Research, 79(2):607–615, 1983.
- [140] COOK, S., A. FURUBE und R. KATOH: *Analysis of the excited states of regioregular Polythiophene P3HT*. Energy & Environmental Science, 1(2):294–299, 2008.
- [141] HOROWITZ, G., M. E. HAJLAOUI und R. HAJLAOUI: *Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors*. Journal Of Applied Physics, 87(9):4456–4463, 2000.
- [142] LECLERC, M., F. M. DIAZ und G. WEGNER: *Structural-Analysis of Poly(3-Alkylthiophene)*. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry And Physics, 190(12):3105–3116, 1989.
- [143] CRANDALL, R. S.: *Defect relaxation in amorphous-Silicon - stretched exponentials, the Meyer-Neldel rule, and the Staebler-Wronski effect*. Physical Review B, 43(5):4057–4070, Februar 1991.
- [144] GOMES, H. L., P. STALLINGA, F. DINELLI, M. MURGIA, F. BISCARINI, D. M. DE LEEUW, T. MUCK, J. GEURTS, L. W. MOLENKAMP und V. WAGNER: *Bias-induced threshold voltages shifts in thin-film organic transistors*. Applied Physics Letters, 84(16):3184–3186, April 2004.
- [145] OSTERBACKA, R., C. P. AN, X. M. JIANG und Z. V. VARDENY: *Two-dimensional electronic excitations in self-assembled conjugated polymer nanocrystals*. Science, 287(5454):839–842, Februar 2000.

A Anhang

A.1 Zusätzliche Informationen

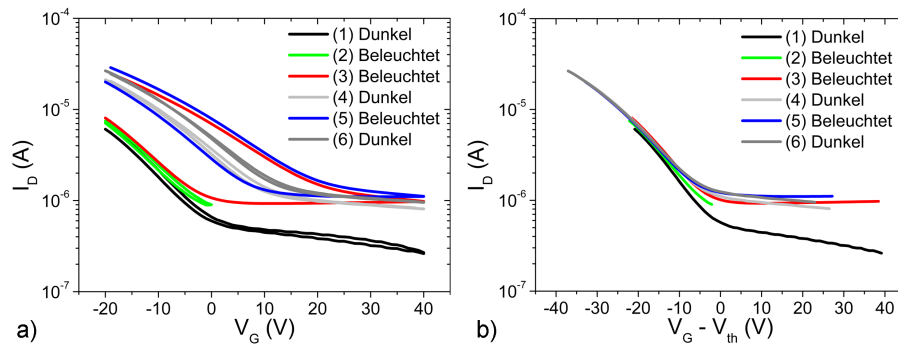


Abbildung A.1: Beispielhafte Erzeugung der Bauteilinstabilität in Analogie zu Abbildung 7.1. a) Transferkennlinienschar für die Bauteile mit PMMA als Isolatormaterial bei $V_D = -20$ V. Die Nummerierung in der Legende gibt die Reihenfolge der Messungen an. Bei den Messdurchgängen (1), (4) und (6) wurden die Transistoren während der Messung nicht beleuchtet und bei den Durchgängen (2), (3) und (5) wurden die Transistoren mit einem breiten Weißlichtspektrum der Mikroskoplampe innerhalb der Glovebox bestrahlt. b) Hinläufe der Transferkennlinie aus a), korrigiert um die extrahierte Schwellspannung.

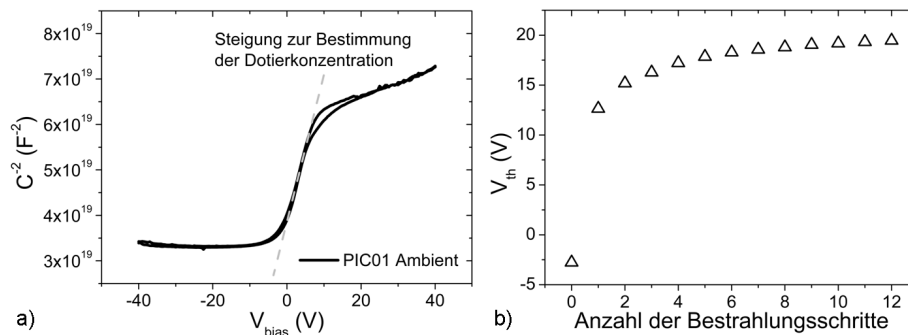


Abbildung A.2: a) Beispielhafte Mott-Schottky-Auftragung inklusive der zugehörigen Ausgleichsgeraden für die MIS-Dioden mit PIC01 als Isolatormaterial mit einer Elektrodenfläche von 2 mm^2 nach einer Auslagerung an ambienten Bedingungen bei einer Modulationsspannung von 2 V, einer Frequenz von 133 Hz und unter Verwendung des Parallelmodells (Vergleiche Abbildung 5.2b). b) Schwellspannungsverschiebung als Funktion der Bestrahlungsschritte. Die Erzeugung der Instabilität erfolgt analog zu den Schritten aus Abbildung 7.1. Nach vier Bestrahlungsschritten beträgt die Schwellspannungsverschiebung +19,7 V und sättigt bei ca. +22,5 V. Somit erfolgen, wie bereits zuvor angesprochen, 90 % der Änderungen innerhalb der ersten vier Bestrahlungsschritte.

Zur Analyse und zum besseren Vergleich dieser Beobachtung soll hier versucht werden die Schwellspannungsverschiebung mit der Anzahl an absorbierten Photonen zu korrelieren. Aus der energetischen Strahlungsdichte kann bei gleicher Beleuchtungsdauer und bestrahlter Fläche eine Normierung der Schwellspannungsverschiebung auf die Menge an absorbierten Photonen erfolgen. Aus der Strahlungsdichte kann die Menge an Photonen n_p mit der Energie $h\nu$ über die Energie eines Photons mit der Wellenlänge λ bestimmt werden. Zur Bestimmung der Menge an absorbierten Photonen n_{abs} kann unter der Annahme einer vernachlässigbaren Reflektion und Streuung in erster Näherung die Absorption von P3HT als 1 minus Transmission verwendet werden. Hierbei dürfen natürlich nur alle Photonen betrachtet werden, die die Gold-Schicht des Top-Gates passiert haben. Dies beschreibt der Term der Transmission von Au T_{Au} . Daraus ergibt sich Gleichung A.1.

$$n_{abs} = \frac{E}{\frac{h \cdot c}{\lambda}} \cdot (1 - T_{P3HT}) \cdot T_{Au} \quad (A.1)$$

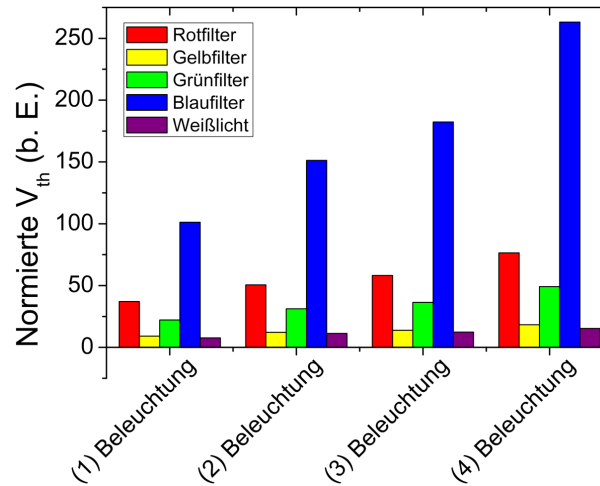


Abbildung A.3: Schwellspannungsverschiebung der Transistoren mit PIC01 als Isolator material als Funktion der eingestrahnten Wellenlänge normiert auf die Anzahl an absorbierten Photonen. Die Proben wurden zur Erzeugung der Instabilität analog zu dem unter Abschnitt 7 beschriebenen Vorgehen bestrahlt.

In Abbildung A.3 sind die Schwellspannungsverschiebungen normiert auf die Anzahl an absorbierten Photonen aufgetragen. Aus der normierten Auftragung ergibt sich durch die Bestrahlung mit blauem Licht die mit Abstand effizienteste Verschiebung, danach folgen rot, grün, gelb und weiß. Aufgrund der geringen Absorption von P3HT im Infrarotbereich konnte hier keine physikalisch sinnvolle Normierung erfolgen. Nach dem Onsager-Braun Modell kann zwar eine

Trennung der Exzitonen in P3HT bei einer Anregung mit höherer Energie effizienter erfolgen [46], aber dann sollte der rote Wellenlängenbereich weniger effizient und das weiße Spektrum effizienter sein.

Kinetik der Fallenbesetzung

Die Geschwindigkeit der Fallenbesetzung soll im Folgenden mit Hilfe der Impedanzspektroskopie an MIS-Dioden abgeschätzt werden. An die Proben wird eine negative Bias-Spannung $V_{Bias} \leq 0$ angelegt und somit werden die Proben in Lochakkumulation betrieben. Dieser Betriebsmodus generiert keine Bauteilinstabilitäten, wie in den Abbildungen 7.1 und A.1 gezeigt. Anschließend wird die Bias-Spannung mit einer Wechsellspannung derart moduliert, dass die Amplitude der Modulation eine kurzzeitige Elektronenakkumulation induziert. Danach wird analog zu Abbildung 7.2 eine C-V-Kurve aufgenommen und es wird analysiert, ob sich die Flachbandspannung und die gemessene Kapazität in Verarmung geändert haben. Unter Beleuchtung der Bauteile kann nun durch Variation der Frequenz der Wechsellspannung eine Abschätzung der kritischen Zeit in Elektronenakkumulation erfolgen, die ausreicht, um die Änderungen der Bauteileigenschaften optisch zu induzieren. Die beschriebene Untersuchung ist in Abbildung A.4 verdeutlicht.

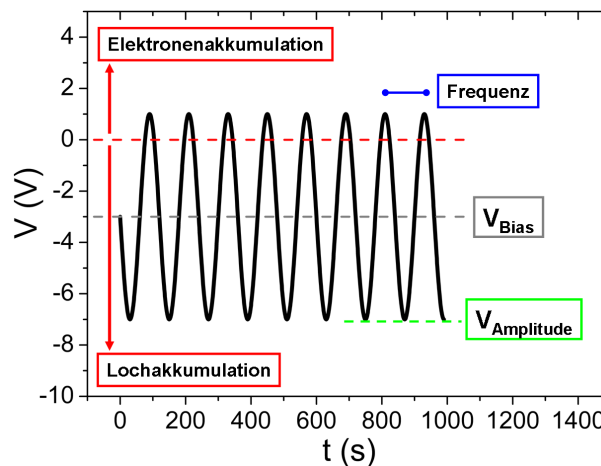


Abbildung A.4: Kinetik der Fallenbesetzung. Dargestellt ist eine beispielhafte Modulation der angelegten Spannung als Funktion der Zeit. Für negative Spannungen sind die Bauteile auch unter Beleuchtung stabil und erst unter positiven Spannungen bei gleichzeitiger Beleuchtung bilden sich die diskutierten Bauteilinstabilitäten aus. Durch die Wahl einer negativen Bias-Spannung und einer hinreichend großen Modulationsamplitude bei variabler Modulationsfrequenz können die Bauteile für einen begrenzten Zeitraum in Elektronenakkumulation versetzt werden. Erreicht die Frequenz einen kritischen Wert, können die Exzitonen aufgrund ihrer begrenzten Lebensdauer und der endlichen Beweglichkeiten der Ladungsträger nicht mehr getrennt werden.

Für alle apparativ verfügbaren Frequenzen (10 μ Hz bis 32 MHz) konnte die Erzeugung der Bauteilinstabilität beobachtet werden und somit scheint die kritische Frequenz oberhalb von

32 MHz zu liegen. Der gesuchte Frequenzbereich lässt sich über eine Abschätzung der Transitzeit der Ladungsträger t_τ nach Gleichung A.2 bestätigen.

$$t_{\tau,i} = \frac{x^2}{V \cdot \mu_i} \quad (\text{A.2})$$

Unter der Annahme einer Transitstrecke x von etwa 20 nm zur Verarmung des grenzflächen-nahen Bereichs, einer Spannung von 3 V und Beweglichkeiten im Volumen von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Löcher [33] bzw. $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Elektronen [104] ergeben sich Transitzeiten von 13 ns für Löcher bzw. 13 μs für Elektronen. Das heißt, dass zumindest die Löcher den hohen Frequenzen im Megahertz-Bereich noch folgen können und der Halbleiter verarmt werden kann, was bei gleichzeitiger Beleuchtung zur Besetzung der Komplexe führt. Bereits in den Transferkennlinien in Abbildung 7.1a wurde deutlich, dass die Erhöhung des Off-Stroms unter Beleuchtung sehr schnell sättigt, da in Verarmung die optisch generierten Löcher schnell abtransportiert werden können. Vermutlich liegen die kritischen Frequenzen für die Erzeugung der Instabilität im Bereich von 0,1 GHz, da einerseits der Transport der Löcher nicht mehr schnell genug erfolgt und andererseits auch die Lebensdauer der Exzitonen in der Größenordnung von Nanosekunden liegt [110, 125]. Somit erfolgt die Besetzung der sauerstoffinduzierten Fallenzustände zeitlich schneller als Mikrosekunden. In Analogie zu den Diskussionen der Abbildungen 7.1, A.1 und A.2b erfolgt während der Impedanzmessung eine Sättigung der Bauteiländerungen nach einigen Minuten in Elektronenakkumulation (dies entspricht in etwa den diskutierten vier Bestrahlungsschritten). Aufgrund der endlichen Beweglichkeit der Löcher in P3HT konnten von Fix *et al.* bereits stabile Ringoszillatoren für Frequenzen im Bereich von 100 kHz realisiert werden [21]. Allerdings wurden die Bauteile hier nur in Lochakkumulation betrieben und es ist zu erwarten, dass bei diesen Frequenzen unter Beleuchtung in Elektronenakkumulation ebenfalls Instabilitäten auftreten.

Photoinduzierte Absorption zur Bestimmung der Fallentiefe

Als weiterer Ansatz zur Bestimmung der energetischen Tiefe der Zustände erfolgten zusätzlich zu den bereits diskutierten Analysen mit Hilfe von elektrischen Methoden in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz photoinduzierte Absorptionsmessungen. Erfolgt eine Trennung der Exzitonen und ein Teil der Elektronen besetzt den sauerstoffinduzierten Zustand, so besteht die Möglichkeit, mit einem weiteren Photon das Elektron aus diesem Zustand zu befreien. Die resultierenden Änderungen in der Transmission aufgrund der zusätzlichen Absorption von Photonen durch die eingefangenen Elektronen sind in Abbildung A.5 als Funktion der eingestrahnten Photonenenergie aufgetragen. Einerseits wurden reine P3HT-Schichten in Ab-

hängigkeit von der vorherigen Auslagerung untersucht und andererseits wurden P3HT-Schichten mit einer zusätzlichen PMMA-Schicht charakterisiert. Die reine P3HT-Schicht und die Probe mit P3HT und PMMA zeigen beide eine geringe Abschwächung der Transmission im gesamten Messbereich. Die Abschwächung zeigt für alle Proben ein Maximum bei Energien im Bereich von 1,05 eV, was in etwa den zuvor bestimmten Energien entspricht. Hierbei ist das Signal bei den Proben mit zusätzlicher PMMA-Schicht stärker als bei den reinen P3HT Proben. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der Vermutung, dass die Grenzfläche zu PMMA zusätzliche Defektzustände zur Verfügung stellt. Allerdings ist die Streuung des Signals bei allen Messungen leider zu groß und die Signalstärke zu gering für eine eindeutige Aussage. Zumindest zeigt sich ein deutlicher Unterschied durch das Vorhandensein der Grenzfläche von P3HT/PMMA und es konnte ein Zustand bei 1,05 eV gefunden werden. Dieser Zustand ist bereits aus der Literatur bekannt und wird als exzitonischer Zustand zwischen den Ketten (engl.: Interchain-exciton) identifiziert [137, 145]. Dies bedeutet, dass zwar ein optisch aktiver Zustand existiert, aber dieser muss nicht zwangsläufig vergleichbar mit dem diskutierten CTC sein. Hinzu kommt noch, dass die Methode der photoinduzierten Absorption hauptsächlich das Volumen adressiert. Das heißt, dass bei einer Zustandsdichte von 10^{11} cm^{-2} an der Grenzfläche mit einer Ausdehnung von etwa einem Nanometer und einer Dotierkonzentration von etwa 10^{16} cm^{-3} im Volumen nur wenige Prozent des Signals einen Beitrag der Grenzfläche darstellen.

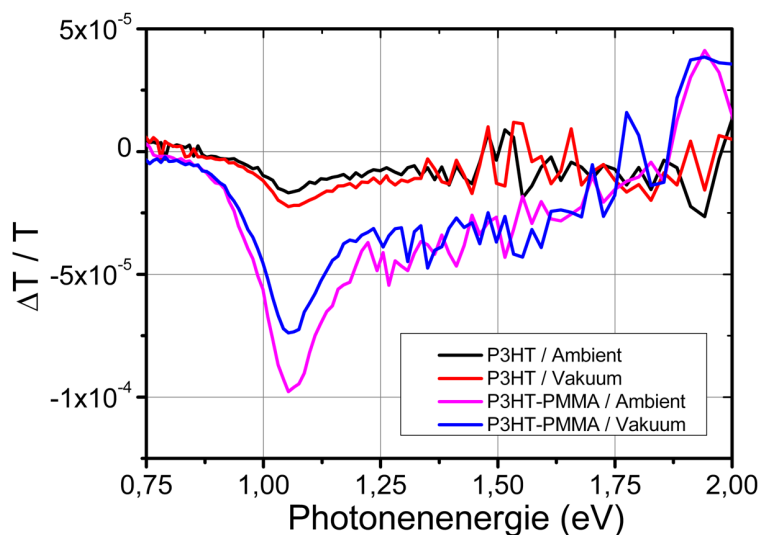


Abbildung A.5: Photoinduzierte Absorption von P3HT und P3HT mit einer zusätzlichen PMMA-Schicht in Abhängigkeit von den Auslagerungsbedingungen. Die Proben, die mit Vakuum gekennzeichnet sind, wurden für drei Tage bei 10^{-5} mbar evakuiert. Die Messungen erfolgten bei etwa 80 K unter Helium-Atmosphäre. Die Anregungswellenlänge beträgt 524 nm und wird mit 317 Hz moduliert.

Nach der Befreiung der Elektronen besteht die Möglichkeit, dass die freien Elektronen mit den aufgrund der nötigen Ladungsneutralität vorhandenen Löchern rekombinieren. Erfolgt eine strahlende Rekombination der Exzitonen, so lässt sich eine Lumineszenz messen. Zur Untersuchung der Lumineszenz wurde der Aufbau verwendet, der bereits in der Dissertation von E. J. Feldmeier zur Analyse der Elektrolumineszenz von organischen licht-emittierenden Transistoren beschrieben wurde [116]. Allerdings liegt die Menge an emittierten Photonen, wie im Folgenden abgeschätzt, im Bereich von drei Photonen pro Sekunde und verschwindet damit im thermischen Rauschen der CCD-Kamera. Somit konnte keine Fluoreszenz beobachtet werden. Hinzu kommt auch, dass anderen Arbeitsgruppen bereits gezeigt haben, dass die Fluoreszenz im P3HT in Anwesenheit von Sauerstoff stark unterdrückt wird [25, 26, 30].

- Die Defektdichte beträgt in etwa 10^{12} cm^{-2} , bei einer Kanalfläche von $5 \cdot 5000 \text{ } \mu\text{m}^2$ sind das $2,5 \cdot 10^8$ Zustände,
- nach acht Stunden entladen sich 50 % dieser Zustände, bei einer Messdauer von einer Stunde sind das für eine lineare Approximation des Kurvenverlaufs etwa 1/16 aller Zustände, also $15,6 \cdot 10^6$ Zustände,
- bei Thiophenen sind nur etwa 5 % der Rekombinationen strahlend [62] und bei radialer Abstrahlung lassen sich im besten Fall 1 % der strahlenden Zerfälle detektieren, damit bleiben ≤ 8000 Zustände, die strahlend zerfallen und detektiert werden,
- bei einer Messdauer von einer Stunde sind das weniger als drei Photonen pro Sekunde.

Out of topic - Engineers

A man was crossing a road one day when a frog called out to him and said: „If you kiss me, I'll turn into a beautiful princess“. He bent over, picked up the frog and put it in his pocket. The frog spoke up again and said: „If you kiss me and turn me back into a beautiful princess, I will stay with you for one week.“ The man took the frog out of his pocket, smiled at it and returned it to the pocket. The frog then cried out: „If you kiss me and turn me back into a princess, I'll stay with you and do anything you want“. Again the man took the frog out, smiled at it and put it back into his pocket. Finally, the frog asked: „What is the matter? I've told you I'm a beautiful princess, that I'll stay with you for a week and do anything you want. Why won't you kiss me?“ The man said: **„Look, I'm an engineer. I don't have time for a girlfriend, but a talking frog is cool.“**

Ein Ingenieur stirbt und steht vor dem Himmelstor. Petrus sieht in seinen Akten nach und meint: „Du bist ein Ingenieur und hier am falschen Platz.“ Der Ingenieur zuckt mit den Schultern und macht sich auf den Weg zum Höllentor, wo er eingelassen wird. Es dauert nicht lange, bis der Ingenieur sehr unzufrieden mit dem Komfort in der Hölle wird; er beginnt, zahlreiche Erfindung und Verbesserungen zu machen. Nach einiger Zeit gibt es Klimaanlage, Wassertoiletten und Aufzüge und der Ingenieur ist in der Hölle recht bekannt.

Eines Tages meldet sich Gott beim Teufel und fragt hochnäsiger: „Na, wie geht es euch denn da unten in der Hölle?“ Der Teufel antwortet: „Alles läuft bestens. Wir haben Klimaanlage, Wassertoiletten und Aufzüge, und keiner weiß, was dieser Ingenieur als nächstes präsentieren wird.“

Gott entgegnet: „Was??? Du hast einen Ingenieur? Das ist ein Fehler - er hätte nie hinunter kommen sollen. Schick' ihn wieder rauf.“ Der Teufel meint: „Kommt gar nicht in Frage. Ich finde es klasse, einen Ingenieur zu haben, und ich behalte ihn.“ Gott droht: „Schick' ihn mir zurück oder ich verklage Dich!“ Da kriegt der Teufel einen Lachanfall und fragt: „Aber sicher. **Und wo willst Du im Himmel einen Anwalt finden?**“

„Trust me, I'm an engineer!“

Out of topic - Apt quotations

„Facts are meaningless. You could use facts to prove anything that’s even remotely true.“

Dan Castellaneta, amerikanischer Schauspieler, Autor und Schöpfer der *Simpsons*.

Sir Charles Spencer Chaplin Jr., bekannt als *Charlie Chaplin* nahm an einem „Charlie Chaplin Ähnlichkeitswettbewerb“ teil und belegte am Ende den dritten Platz.

Joyce Milton, *Tramp: The Life of Charlie Chaplin*.

„The scientist is not a person who gives the right answers, he’s one who asks the right questions.“

Claude Lévi-Strauss, französischer Ethnologe und Anthropologe.

„Ich denke, dass es einen Weltmarkt für vielleicht fünf Computer gibt.“

Thomas J. Watson, Präsident von IBM.

„In der Physik ist im Wesentlichen schon alles erforscht.“

Phillip von Jolly, deutscher Physiker und Mathematiker.

„Es gibt nicht das geringste Anzeichen, dass wir jemals Atomenergie entwickeln können.“

Albert Einstein, deutscher Physiker und Vater der Relativitätstheorie.

„The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds the most discoveries, is not -Eureka!-, but -That’s funny!-“

Isaac Asimov, russisch-amerikanischer Biochemiker.

„Research is what I’m doing when I don’t know what I’m doing.“

Wernher von Braun, deutscher Raketeningenieur und Konstrukteur der V2-Rakete.

„Science is the great antidote to the poison of enthusiasm and superstition.“

Adam Smith, schottischer Moralphilosoph und Begründer der klassischen Nationalökonomie.

Out of topic - Erfolg

„Erfolg hat nur, wer etwas tut, während er auf den Erfolg wartet.“

Thomas Alva Edison, amerikanischer Erfinder.

„Unsere Fehlschläge sind oft erfolgreicher als unsere Erfolge. Misserfolg ist lediglich eine Gelegenheit, mit neuen Ansichten noch einmal anzufangen. Es gibt mehr Leute, die kapitulieren, als solche, die scheitern.“

Henry Ford, Gründer des gleichnamigen Automobilherstellers.

„Ich kenne keinen sicheren Weg zum Erfolg, aber einen sicheren Weg zum Misserfolg: Es allen recht machen zu wollen!“

Platon, griechischer Philosoph.

„Holzhacken ist deshalb so beliebt, weil man bei dieser Tätigkeit den Erfolg sofort sieht.“

Albert Einstein, deutscher Physiker und Vater der Relativitätstheorie.

„Erfolg hat drei Buchstaben: TUN!“

Johann Wolfgang von Goethe, deutscher Dichter.

„Nur im Wörterbuch steht der Erfolg vor Fleiß.“

Vidal Sassoon, britischer Unternehmer.

„Selbstvertrauen ist das erste Geheimnis des Erfolges.“

Ralph Waldo Emerson, amerikanischer Philosoph und Schriftsteller.

„Alle Großen sind große Arbeiter, unermüdlich nicht nur im Erfinden, sondern auch im Verwerfen, Sichten, Umgestalten, Ordnen.“

Friedrich Nietzsche, deutscher Philosoph.

„Genie ist ein Prozent Inspiration und neunundneunzig Prozent Transpiration.“

Umberto Eco, italienischer Schriftsteller.

A.2 Lebenslauf

Name: Dipl.-Ing. Lorenz Alexander Kehrer
Geburtsdatum: 03. Juni 1985
Geburtsort: Erlenbach am Main

Schulische Ausbildung

2001-2004 Bachgauschule, Oberstufengymnasium Babenhausen.

Studium

Okt. 2004 - Mai 2009 Materialwissenschaft, Technischen Universität Darmstadt.
Mär. 2008 - Apr. 2008 Studienarbeit: *Ladungsträgerdichte- und Feldabhängigkeit der Grenzflächenbeweglichkeit in organischen Feldeffekttransistoren.*
Nov. 2008 - Apr. 2009 Diplomarbeit: *Der Einfluss von Substratladung auf organische Feldeffekttransistoren,*
Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften,
Fachbereich Material- und Geowissenschaften,
Technische Universität Darmstadt.

Promotion

Jul. 2009 - Dez. 2012 Dissertation: *Sauerstoffinduzierte Defektzustände in Thiophen-basierten organischen Feldeffekttransistoren,*
Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften,
Fachbereich Material- und Geowissenschaften,
Technische Universität Darmstadt.

Berufserfahrung

Aug. 2007 - Okt. 2007 Umicore AG & Co. KG, Hanau, Electronic Materials,
Electronic Packaging Materials, Research and Development.
Untersuchung der rheologischen Eigenschaften von wasserlöslichen Flussmitteln.
Okt. 2007 - Mär. 2009 Wissenschaftl. Hilfskraft, Fachbereich Materialwissenschaft,
Tutor für *MaWiIII: Realkristalle und deren Eigenschaften.*
Jul. 2009 - Dez. 2012 Wissenschaftl. Mitarbeiter, Arbeitsgruppe Prof. Dr. H. von Seggern,
Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften,
Arbeitsthema: *Fallendynamik in organischen Feldeffekttransistoren.*

A.3 Publikationen

Lorenz A. Kehrer, Stefan Winter, Rene Fischer, Christian Melzer und Heinz von Seggern: *Temporal and thermal properties of optically induced instabilities in P3HT field-effect transistors*. Synthetic Metals 161, 2558 (2012).

Lorenz A. Kehrer, Eva J. Feldmeier, Christopher Siol, Daniel E. Walker, Christian Melzer und Heinz von Seggern: *A new method to invert top-gate organic field-effect transistors for Kelvin probe investigations*. Applied Physics A, DOI: 10.1007/s00339-012-7426-0, (2012).

Lorenz A. Kehrer, Christian Melzer und Heinz von Seggern: *Oxygen-related threshold voltage shifts in thiophene-based field-effect transistors*. Annual report 2011, Faculty of Materials and Geo Sciences, TU Darmstadt, (2012).

Lorenz A. Kehrer, Oliver M. Ottinger, Christian Melzer und Heinz von Seggern: *Trap dynamics in P3HT-based organic field-effect transistors*. In Vorbereitung.

Lorenz Kehrer, Christian Melzer und Heinz von Seggern: *Optically induced instabilities in P3HT field-effect transistors*. Spring and bilateral meeting of the European Materials Research Society, Nizza, N 55, (2011).

Lorenz Kehrer, Christian Melzer und Heinz von Seggern: *Dynamics of optically induced instabilities in P3HT field-effect transistors*. 75. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, DS 52.3, (2011).

Lorenz Kehrer, Christian Melzer und Heinz von Seggern: *Optically induced instabilities in P3HT field-effect transistors*. 8th International conference on electroluminescence and organic optoelectronics, Ann Arbor, TFT-2.7 (2010).

Lorenz Kehrer: *Der Einfluss von Substratladung auf organische Feldeffekttransistoren*. MaWi-Preis Verleihung, Darmstadt, Eingeladener Vortrag, (2010).

Lorenz Kehrer, Eva Feldmeier, Christian Melzer und Heinz von Seggern: *Influence of substrate charge on organic field-effect transistors*. 74. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, DS 29.26, (2010).

A.4 Betreute Arbeiten

Im Rahmen meiner Promotion habe ich folgende Arbeiten betreut bzw. in Kooperation mit anderen Doktoranden des Fachgebiets Elektronische Materialeigenschaften mitbetreut.

Diplomarbeiten:

- Stefan Winter: *Einflüsse verschiedener Schichtdicken auf Poly(3-hexylthiophen)-basierte organische Feldeffekttransistoren*. TU Darmstadt (2012).
- Tobias Weiher: *Ladungsstabilität in Polyvinylidendifluorid*. TU Darmstadt (2011).

Studienarbeiten:

- Rene Fischer: *Zeit- und temperaturabhängiges Verhalten der Schwellspannung in organischen Feldeffekttransistoren*. TU Darmstadt (2011).
- Karen Wilken: *Untersuchung von Fallenzuständen in organischen Halbleiterbauteilen unter Verwendung der Methode der thermisch stimulierten Ströme*. TU Darmstadt (2011).
- Stefan Winter: *Dynamik von Sauerstoff-induzierten Fallen in P3HT-basierten Feldeffekttransistoren*. TU Darmstadt (2010).
- Tobias Weiher: *Organische Feldeffekttransistoren mit P3HT*. TU Darmstadt (2009).

Laborpraktika:

- *Fabrication and characterization of organic field-effect transistors*. TU Darmstadt (2012).
- *Differential scanning calorimetry of polymers*. TU Darmstadt (2010-2012).
- *Spektrometer: Optische Eigenschaften verschiedener Lichtquellen*. TU Darmstadt (2010-2012).
- *Prozessoptimierung und Charakterisierung organischer Schichten*. TU Darmstadt (2009).

Danksagung

Bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Heinz von Seggern** bedanke ich mich für die Möglichkeit, unter seiner Leitung promovieren zu dürfen. Seine Tür steht immer für wissenschaftliche Diskussionen offen und durch seine Erfahrung hat er stets weiterführende Ideen. Selbst nach wissenschaftlichen Rückschlägen oder Hindernissen ist er in der Lage, die Frustrationstoleranz der Doktoranden noch etwas besser zu optimieren. Das angenehme Klima in der Arbeitsgruppe und seine gewinnende Art haben mich erst dazu gebracht, mein Doktorandendasein im Fachgebiet *Emat* verbringen zu wollen.

Für jede Form von wissenschaftlicher und finanzieller Unterstützung im Rahmen des BMBF-Projekts MaDriX (Förderkennzeichen 01B|0701A) danke ich der **PolyIC GmbH & Co. KG**. Namentlich sind hier hervorzuheben **Dr. Jasmin Wörle**, **Dr. Klaus Schmitt**, **Dr. Katharina Schätzler** und **Dr. Walter Fix** für die sehr gute Kooperation.

Meinem Betreuer und Leiter der Untergruppe *Organik* **Dr. Christian Melzer** danke ich für die Bereitstellung seines unerschöpflichen Wissens und die zahllosen Stunden voller guter Ratschläge und Denkanstöße. Selbst bei komplexen Problemen und tückischen Details weiß Christian immer weiter. Natürlich auch ein großes Dankeschön für die Korrekturvorschläge zu meiner Dissertation, wodurch diese sehr an Qualität gewonnen hat. Hoffentlich fahren wir bald mal wieder fröhlich nach Fürth zu Braten und Knödel.

Prof. Dr. Wolfram Jaegermann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die kontroversen, aber angenehmen Diskussionen über meine wissenschaftliche Arbeit und in den Prüfungen während meines Studiums. Den beiden **Professoren Dr. Wolfgang Ensinger** und **Dr. Wolfgang Elsässer** danke ich sehr für ihren Einsatz als Prüfer.

Ein besonderes Dankeschön geht an meine Mitstreiter und Bürokollegen **Dr. Andrea Gassmann**, **Dr. Oliver Ottinger** und **Daniel Walker** für die gute Atmosphäre im Büro, den netten Empfang bereits seit dem ersten Tag meiner Diplomarbeit und eure Hilfsbereitschaft. Bei Andrea gibt es immer Tee und Kaugummi, bei Oli Schokolade und Kaffee und bei Dan trockenen britischen Humor und furchtbare Biersorten mit lustigem Etikett. Ihr seid alle einfach nur einmalig. Nach Olis Promotion haben wir es geschafft meinen Praktikanten, HiWi und Diplomanden **Stefan Winter** ebenfalls für uns zu begeistern und in unsere lustigen Bürobräuche einzuführen.

Auch den vielen ehemaligen Honoratioren aus dem Gebiet der OFETs **Dr. Eva Feldmeier**, **Dr. Christopher Siol** und **Dr. Martin Schidleja** gilt ein großes Dankeschön. Christo hat mich in meiner Studienarbeit für das Fachgebiet begeistert, mit Eva kann man von gemeinsamen Papers, Postern, Floatexperimenten über Konferenzbesuche und Amerikareisen fast alles machen und mit

Martins Hilfe laufen Experimente besser und Geräte reparieren sich selbst - und das nur durch seine pure Anwesenheit.

Von meinen ehemaligen Kommilitonen möchte ich besonders **Thorsten Bayer, Alexander Buckow, Karsten Rachut, Tobias Adler, Julia Maibach, Jan Kaspar, Matthias Ehmke** und **Tobias Könyves-Toth** danken. Die Laborpraktika und das gemeinsame Lernen für Prüfungen mit euch war immer ein Genuss. Die sagenumwobene Gruppe 3 wird in dieser Form für immer unerreichbar bleiben. Thorstens Hilfe war für viele temperaturabhängige Messungen, lustige Reisen um die Welt und Übernachtungsmöglichkeiten in Darmstadt unabdingbar, mit dem Sockli kann man super techen, Blödsinn treiben und er hat immer ein bisschen Sauerstoff über oder schafft Platz im Trockenschrank, Tobis Einsatz an der TSC im Rahmen von *MaDriX*, seine Fähigkeiten als Chefkoch oder *LabView*-Pro sind Gold wert. Natürlich auch vielen Dank an den Rest meines Semesters, in und neben der Uni sind wir einfach super und ich hoffe das wird immer so bleiben.

Dr. Sergej Zhukov möchte ich für jede Hilfestellung im Bereich der elektrostatischen Aufladung von Schichten und seine Hilfe bei Einrichten meines Bürorechners danken. Für seine Hilfe bei den optischen Untersuchungen danke ich **Dr. Jörg Zimmermann**. Unvergesslich bleiben seine waghalsigen Körper in den Freibergsee und die musikalische, humoristische Unterhaltung im Duett mit Christian aus dem Nachbarbüro an regnerischen Freitagnachmittagen.

Dem gesamten Technikerteam, bestehend aus **Gabi Andreß, Sabine Hesse, Helga Janning** und dem Hahn im Korb **Bernd Stoll**, sowie unserer Sekretärin **Gabriele Kühnemundt** gebührt ebenfalls ein großes Dankeschön. Durch euch bleibt etwas Ordnung im chaotischen Forschungsbetrieb. Dem restlichen *Emat-Team*, bestehend aus **Dr. Arne Fleissner, Dr. Niels Benson, Dr. Katja Stegmaier, Oili Pekkola, Paul Mundt, Dr. Graham Appleby, Elmar Kersting, Lars Riekehr** und **Jörg Schütrumpf**, vielen Dank für die schöne Zeit und jegliche Form der Unterstützung. Auch allen Gästen aus der ganzen Welt, die uns wissenschaftlich und kulturell so bereichert haben, ein Dankeschön, ganz besonders den lebensfrohen Brasilianern **Greg, Lucas, Manu** und **Ivan** für den mediterranen Flair in der Arbeitsgruppe. Glücklicherweise endete unsere Zusammenarbeit nicht nach der Diplomarbeit und man sah sich auch außerhalb der Uni immer gerne auf Geburtstagsfeiern, Hochzeiten, Einweihungsparties, in Kaffeepausen und bei allem anderen Trara.

Fabian Etzold und **Dr. Frédéric Laquai** vom *MPIP* in Mainz danke ich sehr für ihre Hilfe bei den PIA-Messungen und deren Interpretation. **Dr. Bernhard Kaiser** aus dem Fachgebiet Oberflächenforschung unter der Leitung von **Prof. Dr. Wolfram Jaegermann** möchte ich für die Hilfe bei den AFM-Messungen danken. Das verwendete Rasterkraftmikroskop ist Eigentum des Center of Smart Interfaces. Vielen Dank auch an **Prof. Dr. h.c. Dr. h.c. Ralf Riedel** und **Claudia Fasel** dafür, dass ich die DSC-Messungen an dem Kalorimeter des Fachgebiets Disperse Feststoffe durchführen konnte.

Bei meiner ehemaligen Nachbarin und Deutschlehrerin **Christel Dressler** bedanke ich mich für die zahlreichen bis unzähligen grammatikalischen Korrekturen. Ich hoffe, der fachliche Inhalt der Arbeit war nicht zu abenteuerlich. Jeder, der noch einen Schreib- oder Kommafehler in dieser Arbeit findet, darf ihn gerne behalten oder wahlweise eines der folgenden Satzzeichen einsetzen: „„„ „!? ... ;-) .

Zu guter Letzt gilt ein riesiges Dankeschön meiner **Familie** und meinen **Freunden**. Ihr habt zu all dem hier durch eure immense Unterstützung in jeder Situation über Jahre hinweg einen großen Beitrag geleistet. Eure Hilfe macht alles sooo viel leichter. Auch wenn mich das Doktorandendasein das ein oder andere Mal etwas angefuchst hat, so habe ich immer Aufheiterung, Ablenkung und Motivation in meinem Umfeld finden können. Zu jedem Erfolg gehören immer zwei Eltern, die mit stolzgeschwellter Brust fröhlich Halbwissen verbreiten, und eine nette junge Dame, die hinter einem steht und mit den Augen rollt. Danke euch allen! ☺